This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

PROPERTY OF
University of Michigan Libraries
1817
ARTES SCIENTIA VERITAS

78

ANLEITUNG

ZUR

ANALYSE ORGANISCHER KÖRPER.

PAPIER

AUS DER MECHANISCHEN PAPIER-FABRIK

DER GEBRÜDER. VIEWEG ZU WENDHAUSEN

BEI BRAUNSCHWEIG.

ANLEITUNG

ZUR

ANALYSE ORGANISCHER KÖRPER

VON

JUSTUS LIEBIG.

ZWEITE

UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

MIT 82 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 5 3.

Chem. Lib.
QD
271
.L716
1853

Vorrede zur ersten Auflage.

Viele meiner Freunde, bekannt mit der Bearbeitung des Artikels „Organische Analyse“ in dem Handwörterbuch der Chemie, ersuchten mich, zum speciellen Gebrauch für sich und ihre Eleven in den Laboratorien, um besondere Abdrücke desselben. Diese Wünsche häuften sich in dem Grade, dass ich den Herrn Verleger veranlasste, eine besondere Ausgabe desselben zu veranstalten, so dass sowohl die, welche das Wörterbuch besitzen, als auch andere, die sich lediglich mit dem allgemein gebräuchlichsten Verfahren der organischen Analyse bekannt machen wollen, Gelegenheit haben, sich in den Besitz desselben zu setzen.

Giessen, im März 1837.

Dr. Justus Liebig.

Vorrede zur zweiten Auflage.

Zur Bearbeitung dieser neuen Auflage meiner „Anleitung zur organischen Analyse“ haben sich, auf meinen Wunsch, die Herren Professoren Dr. Strecker in Christiania und Dr. Wilh. Hofmann in London mit mir vereinigt; und es hat, wie ich glaube, das kleine Werk durch die Mitwirkung meiner in diesem Gebiete so ausgezeichneten und erfahrenen Freunde einen besonderen Werth gewonnen. Es befinden sich unter den neu aufgenommenen Apparaten und Verfahrungsweisen nur solche, welche eine mehrseitige Prüfung in der Praxis bestanden und sich bewährt haben.

München, im März 1853.

Dr. Justus Liebig.

Inhalt.

	Seite
Allgemeines Verfahren	6
Specielles Verfahren	22
Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd	32
Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas	34
a) Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali	—
b) Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas nach dem von Erdmann und Marchand abgeänderten Verfahren von Hess	36
Verbrennung flüssiger flüchtiger Körper	41
Abänderungen der organischen Analyse in besonderen Fällen	47
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung stickstoffhaltiger organischer Körper	48
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung schwefelhaltiger organischer Körper	51
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung chlorhaltiger organischer Substanzen	52
Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung aschehaltiger organischer Körper	54
Kupferoxyd	55
Chromsaures Bleioxyd	57
Verbrennungsröhren	58
Kohlenstoff	59
Wasserstoff	62
Bestimmung des Stickstoffs	66
Methode der Stickstoffbestimmung von Varrentrapp und Will	88
Bestimmung des Chlors in organischen Verbindungen	97
Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen	99
Controlen für organische Analysen	110

Seite

Bestimmung der Anzahl der Atome der Elemente in einer organischen Verbindung 103

Bestimmung des specifischen Gewichts der Dämpfe flüchtiger Materien, als Mittel zur Bestimmung der Anzahl der Atome ihrer Elemente 113

Die Analyse organischer Substanzen hat den Zweck, die Elemente derselben ihrer Natur und Menge nach zu bestimmen; sie macht einen der wichtigsten Theile der analytischen Chemie aus. Der Weg, den man einschlug, um sich in früheren Zeiten eine Vorstellung über die chemische Zusammensetzung organischer Körper zu verschaffen, hat mit der jetzigen Analyse nicht die geringste Aehnlichkeit. Man unterwarf diese Körper der trocknen Destillation, und aus den Producten, die man erhielt, schloss man auf die Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung.

Erst seit den letzten 40 Jahren ist dieser Theil der Chemie nach wissenschaftlichen Grundsätzen vervollkommnet worden, und alle neueren Methoden weichen nur in der Ausführung dieser Grundsätze von einander ab.

Um die Verhältnisse der Bestandtheile in einer organischen Verbindung auszumitteln, scheint der einfachste Weg der zu seyn, dass man die Elemente einzeln zu erhalten sucht; es ist aber klar, dass, wenn uns, statt der einzelnen Elemente, Verbindungen derselben mit anderen von bekannter Zusammensetzung gegeben werden,

sich daraus mit derselben Gewissheit ihre Menge bestimmen lässt.

Die meisten organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff; ein kleinerer Theil enthält noch Stickstoff, andere ausserdem auch Schwefel, Chlor, Brom, Jod oder Phosphor. Von diesen einfachen Substanzen lässt sich, ausser dem Stickstoff, kein einziger im Zustande der Reinheit aus den organischen Verbindungen darstellen; wenn aber aller Kohlenstoff in Kohlensäure, aller Wasserstoff in Wasser verwandelt wird, so lässt sich aus der Quantität der Kohlensäure und der des Wassers die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit der grössten Schärfe berechnen. Selbst in dem Falle, wenn die Elemente der organischen Substanzen rein abgeschieden und dargestellt werden könnten, würde man in der Analyse, der grösseren Genauigkeit halber, der jetzt gebräuchlichen Methode den Vorzug einräumen müssen.

Das Mittel, welches angewendet wird, um zu einer genauen Kenntniss des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehaltes einer organischen Verbindung zu gelangen, besteht also in der Verwandlung eines bekannten Gewichts derselben in Kohlensäure und Wasser, und die Vollkommenheit der Analyse hängt insofern lediglich von dem Apparate ab, als er erlauben muss, diese Producte ohne Verlust sammeln und ihr Gewicht bestimmen zu können. Bei Körpern, welche Stickstoff enthalten, wird dieser Bestandtheil entweder im Zustande der Reinheit abgeschieden, oder in Ammoniak übergeführt, dessen Menge man bestimmt; der Schwefel wird in Schwefelsäure, der Phosphor in Phosphorsäure verwandelt; Chlor, Brom und Jod werden in Verbindung mit Silber gewogen. Der Sauerstoff wird in der Regel aus dem Verlust bestimmt.

Gay-Lussac und Thénard, die ersten Begründer der organischen Analyse, wandten zur Verbrennung der organischen Körper das chlorsaure Kali an. Die Substanz wurde damit gemengt, in Kügelchen geformt und in kleineren Portionen in eine aufrecht stehende glühende Glasröhre getragen. Die Gase, welche sich durchs Verbrennen entwickelten, wurden durch eine Seitenröhre unter einer Glocke über Quecksilber aufgefangen.

Alles Gas wurde genau gemessen, und nach der Correction des Barometer- und Thermometerstandes mit Aetzkali in Berührung gebrach. Nach der Absorption der Kohlensäure blieb entweder reines Sauerstoffgas oder ein Gemenge desselben mit Stickgas zurück. Die relative Menge des letzteren wurde durch das Eudiometer ausgemittelt. Mit der Kenntniss der Gewichte der Substanz, des chlorsauren Kalis, der Menge der gebildeten Kohlensäure und des zurückbleibenden unveränderten Sauerstoffgases hatte man alle Data, um die Zusammensetzung des Körpers zu berechnen. Was von dem Sauerstoff des chlorsauren Kali's in den Gasen fehlte, musste mit dem Wasserstoff des Körpers Wasser gebildet haben.

Der Apparat von Gay-Lussac und Thénard hatte keinen anderen Fehler, als dass er die Genauigkeit der Resultate zu sehr von der Geschicklichkeit des Experimentators abhängig machte. Die Analyse stickstoffhaltiger Körper mit Hülfe des chlorsauren Kalis wurde, der Bildung von salpetriger Säure wegen, wenig genau, und es war unmöglich, damit einen flüssigen oder einen flüchtigen Körper zu analysiren.

Berzelius bemühte sich mit Erfolg, durch Anwendung horizontal liegender Verbrennungsröhren und durch Aufsammlung des gebildeten Wassers diese Methode

bequemer für die Ausführung und unabhängiger von den vielen Rechnungen zu machen. Er wandte das chlorsaure Kali gemengt mit einer grossen Menge Kochsalz an, wodurch die Verbrennung verlangsamt und zu gleicher Zeit der Vortheil erreicht wurde, dass die ganze Menge des zu verbrennenden Körpers gleich anfangs in die Verbrennungsröhre eingefüllt werden konnte.

Diese Apparate, welche nur für eine gewisse und sehr kleine Reihe von Körpern anwendbar waren, erhielten durch die Anwendung des Kupferoxyds, anstatt des chlorsauren Kali's, welche Gay-Lussac zuerst vorschlug und bei der Verbrennung der Harnsäure anwandte, eine grosse und sehr wesentliche Verbesserung. Bis jetzt sind dessen Vorzüge vor dem chlorsauren Kali so anerkannt, dass die Anwendung des letzteren gänzlich ausser Gebrauch gekommen ist. Neben dem Kupferoxyd wendet man ferner zur Verbrennung mancher sehr kohlenreicher Materien chromsaures Bleioxyd und saures chromsaures Kali an.

Saussure und Prout haben Beide zur Analyse organischer Körper Apparate beschrieben, welche von dem ursprünglichen von Gay-Lussac und Thénard nur in der Form und in der Substitution des Sauerstoffgases und Kupferoxydes, anstatt des chlorsauren Kalis, abweichen.

Der Apparat von Prout ist so eingerichtet, dass man die zu analysirende Substanz entweder für sich oder gemengt in einem gemessenen Volum Sauerstoff verbrennt, und das Volumen dieses Gases nach der Verbrennung mit dem ursprünglichen vergleicht; er stützt sich auf die Erfahrung, dass, wenn Kohlenstoff in Sauerstoffgas verbrannt wird, die gebildete Kohlensäure genau den Raum des verzehrten Sauerstoffgases einnimmt, und

mithin sein Volum nicht ändert; dass, wenn Wasserstoff sich mit Sauerstoff vereinigt, für jedes Volum Wasserstoff $^1/_2$ Volum Sauerstoff bei der Verdichtung des gebildeten Wassers verschwindet.

Wenn mithin der zu verbrennende Körper aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, so können nur drei Fälle stattfinden. Entweder das ursprüngliche Volum des Sauerstoffs bleibt nach der Verbrennung ungeändert; und in diesem Fall enthielt der verbrannte Körper Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss wie im Wasser; oder das Volum des Sauerstoffs nimmt ab, oder es vergrössert sich; in den beiden letzteren Fällen war entweder in der Substanz mehr Wasserstoff, und mithin weniger Sauerstoff, enthalten, als nöthig gewesen wäre, um damit Wasser zu bilden, oder es war weniger Wasserstoff, und mithin mehr Sauerstoff, vorhanden. Die Quantität, um welche das ursprüngliche Volum des Sauerstoffgases ab- oder zugenommen hatte, konnte genau gemessen werden, und mit dem Volum der erzeugten Kohlensäure war es leicht, die Zusammensetzung der Substanz in Zahlen auszudrücken.

Für stickstoffhaltige Substanzen und für die Analyse einer Menge anderer Körper war dieser Apparat aber nicht anwendbar. Nach einem ähnlichen Princip ist neuerdings ein Apparat von Brunner construirt worden. Alle diese Apparate sind ausschliesslich nur bei ihren Erfindern in Anwendung gekommen, und da sie keine Vorzüge vor den allgemein gebräuchlichen gewähren, so würde es überflüssig seyn, sie hier ausführlich zu beschreiben.

Allgemeines Verfahren.

Wir wollen in dem Folgenden die Apparate und Verfahrungsweisen beschreiben, welche in dem gegenwärtigen Augenblicke von der Mehrzahl der Chemiker zur organischen Analyse angewendet werden. Es ist hier der Ort, einige allgemeine Bemerkungen über die Operationen bei der organischen Analyse vorauszuschicken.

Man wird bemerken, dass alle Apparate, welche zu diesem Zwecke angewendet werden, sehr einfach sind und zu ihrer Handhabung keine besondere Geschicklichkeit voraussetzen; die Haupterfordernisse zur Ausführung einer guten Analyse sind: die grösste Genauigkeit im Abwägen der Apparate, und die strengste Gewissenhaftigkeit in der Ausführung aller Vorbereitungsarbeiten. Man schmeichle sich nicht, zu einem genauen Resultate zu gelangen, wenn irgend etwas versäumt worden ist, was es sichern kann; alle sonst auf die Arbeit verwandte Mühe und Zeit sind verloren, wenn man eine der angegebenen Vorsichtsmassregeln auszuführen unterlässt.

Jeder Chemiker wird, wenn er sich einige Erfahrung in der organischen Analyse verschafft hat, die beschriebenen Apparate in besonderen Fällen nach seiner Einsicht verändern und sie seinem Zwecke anpassen können; aber man ginge zu weit, wenn man diese Abweichung in einem speciellen Falle als eine Verbesserung des Ganges im Allgemeinen ansehen und empfehlen würde.

In der Natur des menschlichen Geistes liegt an und für sich das Streben nach Vervollkommnung; daher die

Bemühungen, das Vorhandene zu verbessern und neue Wege zu finden, ein vorgesetztes Ziel zu erreichen. Man begeht hier meistens einen ganz allgemeinen Fehler, nämlich man versäumt, die Brauchbarkeit der bekannten Mittel auf die Probe zu stellen oder sich damit bekannt zu machen; man weicht von vorn herein von dem gewöhnlichen Wege ab, und wenn die Bemühungen mit Erfolg gekrönt sind, so übersieht die Befriedigung des Erfindungsgeistes die Umwege und die Schwierigkeiten, welche zu überwinden waren, und denen man auf dem gebahnten Wege nicht begegnet wäre.

Wir halten uns in dem Folgenden an die Regel von Berzelius, dem erfahrensten Chemiker unserer und wahrscheinlich aller Zeiten, und wir ziehen unter zwei gleich guten Verfahrungsweisen die einfache der complicirten vor.

Die erste Aufgabe, welche man bei der Ausführung der organischen Analyse zu lösen hat, ist, dass man sich die zu analysirende Substanz in dem höchsten Grade der Reinheit zu verschaffen sucht; kein Mittel darf vernachlässigt werden, um sich über die Abwesenheit fremder Stoffe zu vergewissern.

Vorausgesetzt, dass die Materie rein sey, hat man, als eine Quelle der Unsicherheit in den Resultaten der Analyse und der Ursache der Differenzen mehrerer Operationen, die Schwierigkeit zu beachten, das Gewicht des zu analysirenden Körpers mit Genauigkeit zu bestimmen. Alle organischen Substanzen ziehen mit grosser Begierde Wasser aus der Luft an, und ihr Gewicht wird hierdurch vermehrt; sie müssen von aller hygroskopischen Feuchtigkeit befreit und auf eine Art gewogen werden, dass eine Anziehung von Feuchtigkeit

in der Zeit, wo sie auf der Wage liegen, nicht leicht möglich ist.

Wenn man erwägt, dass ein Wassergehalt gleichbedeutend ist einem Verlust von Kohlensäure, so wird man sicher auf eine richtige Gewichtsbestimmung der Substanz alle Aufmerksamkeit verwenden.

Man kann diesen Zweck auf verschiedene Weise erreichen. Der folgende Apparat gewährt in dieser Hinsicht vollkommene Sicherheit; er besteht in der Röhre *A*, Fig. 1; der untere weitere Theil hat etwa $^1/_2$ Zoll im Durchmesser; die beiden Ansatzröhren sind Barometerröhren, die eine von 2, die andere von 3 Linien im Durchmesser. Durch die weite Röhre schüttet man die Substanz hinein; man verbindet diese vermittelst eines Korkstöpsels mit der Chlorcalciumröhre *C*, Fig. 2, während die andere Seitenröhre mit der Röhre *D*, Fig. 3, in Verbindung steht. Die Röhre *E* ist ein gewöhn-

Fig. 1.

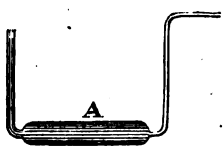


Fig. 2.

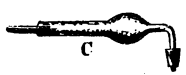
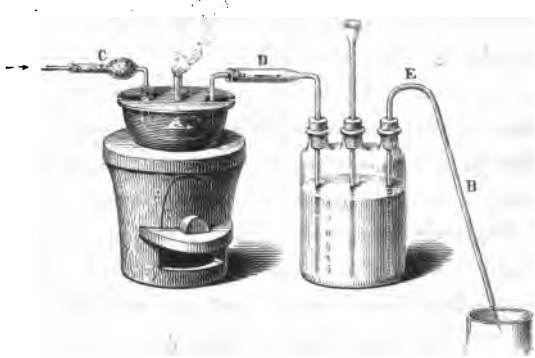


Fig. 3.



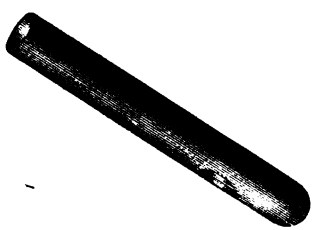
licher Heber. Die Röhre *D* ist etwa einen Zoll kürzer, als das äussere Rohr *B* des Hebers.

Man weiss, dass bei dieser Einrichtung ein vollkommen gleichförmiger Ausfluss des Wassers hervorgebracht wird, und da die Luft, welche das ausfliessende Wasser ersetzt, aus der Oeffnung der Röhre *D* in die Flasche tritt, so lässt sich sogleich wahrnehmen, ob alle Verbindungen vollkommen schliessen.

Die dreihalsige Flasche ist mit Wasser gefüllt; man sieht leicht, dass, wenn das Wasser zum Ausfliessen gebracht worden, ein beständiger Strom von trockner Luft alle Feuchtigkeit aus der Substanz vollkommen entfernt.

Der horizontale Theil der Trockenröhre sitzt in einem Sandbade, Wasserbade, Chlorcalciumbade etc., je nach der Temperatur, welche die Materie verträgt. Will man den Wassergehalt bestimmen, so wird der Apparat *A* zuerst leer, sodann mit der Substanz gewogen; er wird in das Wasserbad, Chlorcalciumbad etc. gesetzt, und man lässt so lange Luft hindurchgehen, als sich noch Wasser in der Röhre *D* verdichtet. Indem man nun von Zeit zu Zeit den Apparat *A* auf die Wage bringt, sieht man, ob sich sein Gewicht noch vermindert; sobald sein Gewicht sich nicht mehr ändert, schüttet man eine kleine Quantität der Materie aus dem Apparate *A* in eine lange, vollkommen trockne Probirröhre, Fig. 4, und setzt diese vermittelst einer Spirituslampe oder in einem Sandbade einer höheren Temperatur aus, natürlich nur einem solchen Hitzegrade, bei welchem die Substanz noch keine Zersetzung erfährt. Be-

Fig. 4.



merkt man in diesem Falle in der Proberöhre nicht den mindesten Beschlag von Wasser, so ist man der völligen Trockenheit der Substanz gewiss; im entgegengesetzten Falle muss das gewöhnliche Wasserbad mit einer Kochsalzlösung oder Chlorcalciumlösung vertauscht, und mit dieser Procedur fortgefahren werden.

Mitscherlich wendet zum Austrocknen der organischen Materien einen ähnlichen Apparat an. Er unterscheidet sich von dem beschriebenen darin, dass er die Röhre *A*, Fig. 1, mit einer Handluftpumpe in Verbindung setzt, durch welche er fortdauernd Luft durch den Apparat hindurchzieht, bis die Substanz trocken ist.

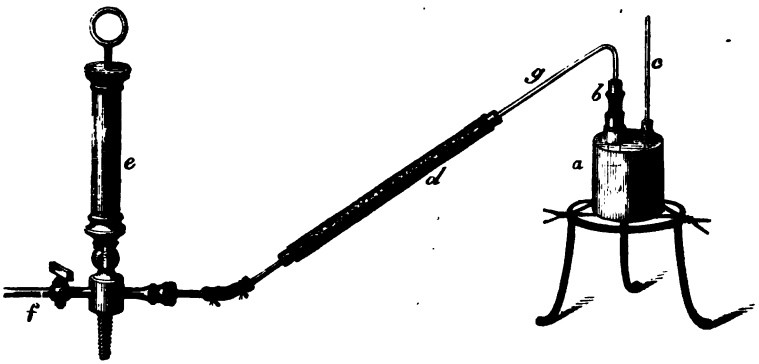
Statt der Glasflasche wendet man noch bequemer einen Aspirator, etwa den Fig. 5 gezeichneten Apparat von Blech, an; er fasst beiläufig 40 Pfund Wasser. Die Oeffnung *d*, welche mit einem Korkstöpsel verschlossen oder mit einem Trichter versehen ist, dient zum Nachfüllen des ausgeflossenen Wassers. Die mittlere Oeffnung *c* ist gleichfalls mit einem Korkstöpsel verschlossen: sie dient dazu, um der Luft bei dem Nachfüllen des Wassers Ausgang zu verschaffen. Die Mündung *b* endlich ist mit dem Trockenrohre *A* auf geeignete Weise verbunden. Den Ausfluss des Wassers regulirt man durch die Stellung des Hahns *a*.

Fig. 5.

Substanzen, welche das Wasser mit äusserster Hartnäckigkeit zurückhalten, trocknet man im luftleeren Raume, unterstützt durch eine steigende Temperatur. Fig. 6 zeigt diese Einrichtung. *e* ist eine kleine Handluftpumpe, *d* ein Chlorcalciumrohr, welches durch die

Röhre *g* mit einer cylindrischen, starken Röhre *b* in Verbindung steht. Letztere, welche die auszutrocknende

Fig. 6.



Substanz enthält, setzt man in ein eisernes oder kupfernes Gefäss *a* mit einer concentrirten Auflösung von Chlorzink, erhitzt sie darin bis nahe an die Temperatur, bei welcher die Materie zersetzt wird. Zur Regulirung derselben dient das Thermometer *c*. Nachdem man die feuchte Luft durch die Luftpumpe entfernt hat, lässt man von Zeit zu Zeit durch Oeffnen des Hahns *f* wieder Luft in den Apparat hinein; diese wird bei ihrem Durchzuge durch das Chlorcalciumrohr jedesmal von aller hygroskopischen Feuchtigkeit befreit, und in ganz kurzer Zeit, meistens in einigen Minuten, erreicht man mit Hülfe dieser Einrichtung die völlige Entfernung alles hygroskopischen oder gebundenen Wassers.

Wenn die Substanz trocken ist, so muss eine gewisse Quantität davon zur Analyse abgewogen werden. Am besten geschieht dies in einer offnen kleinen cylindrischen, engen Röhre; sie ist Fig. 7 (s. f. S.) in natürlicher Grösse abgebildet. Man kann diese Röhre horizontal auf die Wage legen, oder in ein konisch zusam-

mengerolltes Röhrchen von Blech stellen, dessen weite Oeffnung auf die Wagschale gestellt wird; auch ist ein Fuss von Blech, Fig. 8, sehr bequem. Man nimmt ihr Gewicht, bringt eine gewisse Quantität der Substanz hinein und wiegt wieder; die Gewichtszunahme drückt das Gewicht der Substanz aus.

Fig. 7.

Fig. 8.

Man kann auch die Röhre mit der Substanz auf der Wage tariren, die Röhre nachher entleeren und sie darauf mit dem, was hängen geblieben ist, zurückwägen; man legt sie auf die Wage und bringt so viel Gewicht hinzu, bis das Gleichgewicht wieder hervorgebracht ist.

Das Abwägen geschieht ferner zweckmässig zwischen zwei aufeinander geschliffenen Uhrgläsern, Fig. 9, welche durch eine Messingfeder aufeinander gepresst werden.

Fig. 9.

Man muss dagegen im Allgemeinen alles Wiegen in einem offenen Uhrglase oder in einem offenen weiten Gefässe vermeiden. Während der kurzen Zeit, wo die Röhre mit der Substanz auf der Wage liegt, kann, ihrer Form halber, kein bemerklicher Luftwechsel stattfinden, und auch bei sehr hygroskopischen Substanzen ändert sich in dieser einfachen Vorrichtung während einer halben Stunde ihr Gewicht nicht.

Man hat jetzt ein bestimmtes Gewicht der Substanz; um den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der-

selben auszumitteln, muss man den Kohlenstoff in Kohlensäure, den Wasserstoff in Wasser verwandeln. Das Gewicht beider muss bestimmt werden.

Im Allgemeinen wird die Substanz, wenn sie trocken und pulverförmig ist, mit Kupferoxyd gemengt; die Mischung wird in einer Glasröhre mit glühenden Kohlen umgeben. Die Verbrennungsröhre ist 15 — 18 Zoll lang, hat 4 — 5 Linien im Durchmesser, der hintere verschlossene Theil ist in eine Spitze ausgezogen, welche nach aufwärts gerichtet und verschlossen ist.

Kaltes Kupferoxyd zieht mit Begierde Wasser aus der Luft an; wenn man mithin die organische Substanz mit dem Kupferoxyd bei gewöhnlicher Temperatur zu mischen genöthigt war, so haben beide Wasser aus der Luft aufgenommen; dieses Wasser würde das Gewicht des durch die Verbrennung gebildeten vermehren; es muss aufs Sorgfältigste und Genaueste vor der Verbrennung wieder entfernt werden.

Dies geschieht am einfachsten durch eine ähnliche Vorrichtung, wie die welche so eben beschrieben worden ist, um das Wasser aus der Substanz bei einer höheren Temperatur, unterstützt durch einen verminderten Luftdruck, zu entfernen. Fig. 10 und 11 (s. f. S.) zeigen diese Vorrichtung. *A* ist die Luftpumpe, *B* das Chlorcalciumrohr, *C* die mit der Mischung gefüllte Verbrennungsröhre; sie liegt in einem Bett von Holz *D* und wird mit 120° heissem Sande umgeben. Vor dem Auspumpen der Luft wird die Röhre mit der Mischung flach auf einen Tisch mehrmals aufgeklopft, so dass sich über der Mischung ein sichtbarer leerer Raum bildet; wird es versäumt, der Luft bei dem Auspumpen Raum zum Entweichen zu geben, so begiebt sich die Mischung, sobald die Luftpumpe in Bewegung

gesetzt wird, in die Chlorcalciumröhre. Indem man nun

Fig. 10.

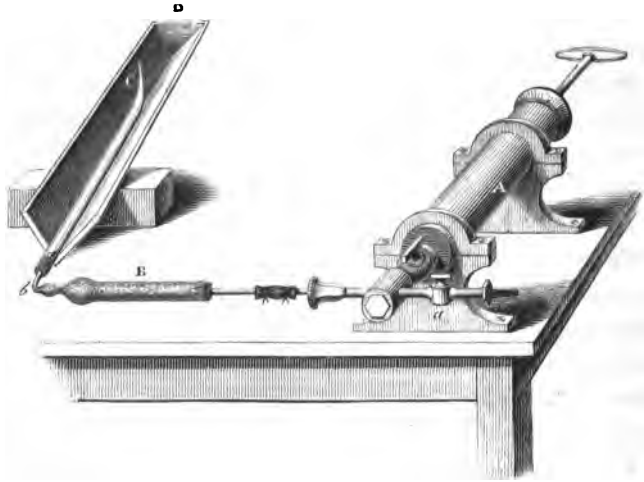
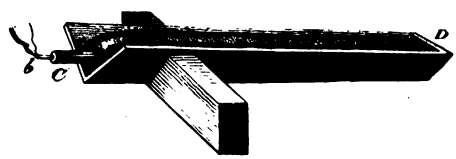


Fig. 11.



in der Verbrennungsröhre einen luftleeren Raum hervorbringt, und von Zeit zu Zeit wieder durch Oeffnen des Hahns *a* trockne Luft einströmen lässt, ist nach 10 — 12maligem Auspumpen an der Stelle *b* der Chlorcalciumröhre kein Anflug von Feuchtigkeit mehr zu bemerken, selbst wenn diese Stelle durch Umgeben mit Baumwolle, auf welche man etwas Aether schüttet, stark abgekühlt wird, und die Mischung ist als trocken zu betrachten.

Die Mischung der Substanz mit reinem Kupferoxyd geschieht in einem reinen und warmen Porzellanmörser;

je sorgfältiger die Substanz vertheilt und mit dem Kupferoxyd gemengt wird, desto leichter, vollkommener und schneller geht ihre Verbrennung von Statten.

Das durch die Verbrennung gebildete Wasser wird in der Röhre, Fig. 12, aufgefangen; sie ist mit geschmolzenem Chlorcalcium, in der Kugel mit groben Stücken, in der langen Röhre mit grobem Pulver angefüllt; vor die beiden Oeffnungen dieser Röhre bei *a* und *b* wird etwas Baumwolle eingelegt, um das Herausfallen kleiner Stückchen Chlorcalciums zu verhindern. Die Röhre *b* wird vermittelst eines Korkes genau eingepasst, der Kork am Rande des Glases scharf abgeschnitten und mit geschmolzenem Siegellack überzogen, um alles Anhängen von Staub zu vermeiden. Das Gewicht der Röhre ist bekannt, ihre Gewichtszunahme nach der Verbrennung giebt die Menge des gebildeten Wassers.

Fig. 12.

Die Chlorcalciumröhre wird vermittelst eines Korkstöpsels mit der Verbrennungsröhre in Verbindung gebracht, wie Fig. 13 zeigt. Der Korkstöpsel wird mit

Fig. 13.

einer feinen Feile durchstossen und die Oeffnung durch Nachfeilen passend gemacht. Vermittelst eines sehr scharfen Messers wird er für die Oeffnung der Verbrennungsröhre zugerichtet; man giebt ihm am besten eine cylindrische oder eine etwas konische Form, dies richtet sich nach der Oeffnung der Röhre.

Das Durchbohren des Korkstöpsels kann auch mittelst der so bequemen Mohr'schen Korkbohrer geschehen. Diese Bohrer sind bekanntlich unten geschärfte

Cylinder von Weissblech oder Messing. Sie sind entweder mit einem hölzernen Stiele versehen, Fig. 14,

Fig. 14.

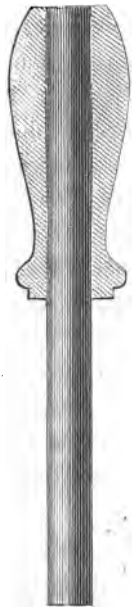


Fig. 15—17.

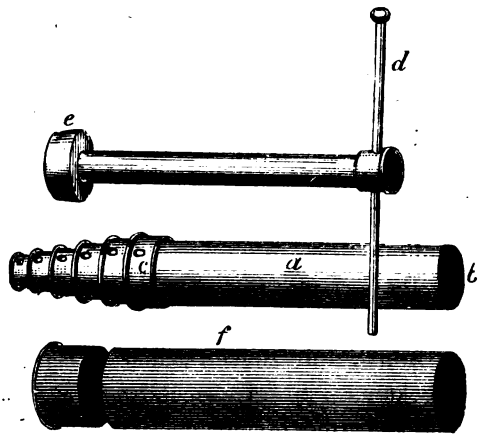
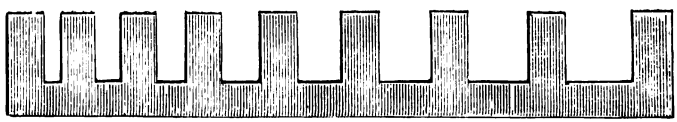


Fig. 18.



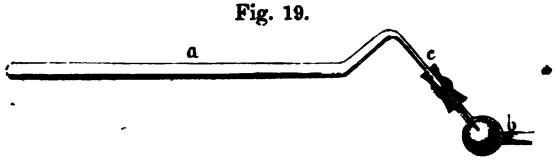
oder mit einem stärkeren Hals von Metall, durch welchen ein eiserner Hebeldraht gesteckt werden kann. Eine Suite solcher Korkbohrer, wie sie jetzt fast in allen Laboratorien gebraucht wird, ist in Fig. 15, 16 und 17 abgebildet. Fig. 15 stellt einen solchen Bohrer im Gebrauch, Fig. 16 die in einandergeschobene Suite, Fig. 17 die Büchse zur Aufbewahrung dar. Fig. 18 endlich giebt ein gezahntes Messingblech dessen Oeffnungen den Durchmessern der einzelnen Bohrer ent-

sprechen, damit man für jede Röhre schnell den geeigneten Bohrer aussuchen kann.

Das Durchstossen eines Korks vermittelst eines glühenden Drahts muss man vermeiden, indem meistens hierdurch der Kork Fehler, kleine Sprünge, bekommt und aufgetrieben wird.

Einige Chemiker geben, nach dem Vorgange von Berzelius, der Chlorcalciumröhre die Form Fig. 19.

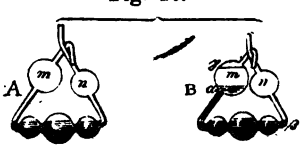
Fig. 19.



Sie ziehen die Verbrennungsröhre *a* in eine Spitze aus, welche sie in die Chlorcalciumröhre *b* hineingehen lassen; die Verbindung beider bewirken sie durch eine Kautschukröhre, welche auf beiden Seiten festgebunden wird. Nach der Verbrennung wird die Spitze der Verbrennungsröhre bei *c* abgeschnitten, das Kautschukröhrchen, ohne die Spitze aus der Chlorcalciumröhre herauszuziehen, entfernt, das Chlorcalciumrohr mit der Spitze gewogen, die Spitze hernach herausgenommen, ausgeglüht und wieder gewogen; nachdem man nun das Gewicht der Spitze abgezogen hat von dem ersteren Gewicht, erhält man das Gewicht der Chlorcalciumröhre mit der durch die Aufnahme des gebildeten Wassers hervorgebrachten Gewichtszunahme.

Die durch die Verbrennung gebildete Kohlensäure wird in dem Apparate Fig. 20 aufgefangen; er wird mit Kalilauge angefüllt, und zwar so, dass in jeder Kugel noch eine kleine Luft-

Fig. 20.



blase bleibt. Dieser Apparat besteht in einer Glasröhre, in welcher 5 Kugeln ausgeblasen sind; er wird auf folgende Weise verfertigt: An eine 4 Linien weite, etwas starke Glasröhre von 3 Zoll Länge, *a*, Fig. 21, schweisst

Fig. 21.

Fig. 22.

Fig. 23.

Fig. 24.

Fig. 25.

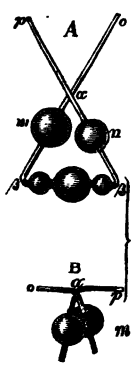
Fig. 26.

man zwei, 2 Linien weite, Barometerröhren *b b* an, schmilzt die Oeffnung der einen zu oder verstopft sie mit etwas geschmolzenem Siegellack, erweicht nun das eine Ende der dicken Glasröhre *a*, und bläst diesen Theil zu einer Kugel auf; man verfährt auf dieselbe Weise mit dem Ende der entgegengesetzten Seite, wie dies an Fig. 22 zu sehen ist; nachdem dies geschehen, wird der mittlere Theil sehr heiss gemacht und zu einer etwas grösseren Kugel aufgeblasen, wodurch das Ganze die Gestalt von Fig 23 erhält. Man löthet nun an eine ähnliche enge Barometerröhre ein etwa zolllanges Stück *α* einer der Röhre *a* entsprechenden Glasröhre, zieht die eine Oeffnung zu einer Spitze aus, schneidet die Spitze bei *d* ab, Fig. 24, und schweisst diese Oeffnung mit der Röhre *b* zusammen; die letztere schneidet man vorher zu einer Länge von 2 Zoll ab, Fig. 25. Nachdem der Apparat so weit vollendet ist, wird das Stück *a*

zu einer Kugel α aufgeblasen, Fig. 26. Auf die nämliche Art verfährt man mit dem entgegengesetzten Ende.

Die eine Kugel kann etwas kleiner seyn, als die andere; jedenfalls muss die eine so weit seyn, dass sie etwas mehr Flüssigkeit fassen kann, wie die mittlere Kugel. Man erhitzt nun über einer Spirituslampe die Stellen $\beta\beta$ scharf an der Kugel, Fig. 26, und biegt die beiden Seitenröhren in einem Winkel von 45°, Fig. 27, *A*; über den Kugeln *m* und *n* bei α erhalten diese Röhren eine zweite Biegung, Fig. 27, *B*. Man hat hierbei Folgendes zu beachten: Es ist zweckmässig, die Röhre *o*, welche die weitere Kugel *m* trägt, so zu biegen, dass ihr horizontaler Theil, mit der Chlorcalciumröhre verbunden, dem Operateur zur Linken ist. Nachdem man die Röhren *o* und *p* bei *a*, Fig. 27, *B*, erhitzt hat, biegt man sie gleichzeitig so, dass beide über einander greifen. Wenn man sich genau an die Fig. 27, *A* und *B*, hält, kann man die beste Disposition nicht verfehlen. Die scharfen Ränder der Röhren *o* und *p* werden an der Lampe glatt geschmolzen.

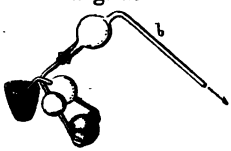
Fig. 27.



Um diesen Apparat mit Kalilauge zu füllen, bedient man sich einer kleinen Saugröhre, Fig. 28. Das eine Ende des Apparates wird mit dieser Röhre vermittelst eines Korkstöpsels in Verbindung gesetzt, während die andere Oeffnung *o* des Kaliapparates in ein passendes Gefäss mit Kalilauge taucht, Fig. 29. Man zieht nun mit dem Munde die Flüs-

Fig. 28.

Fig. 29.



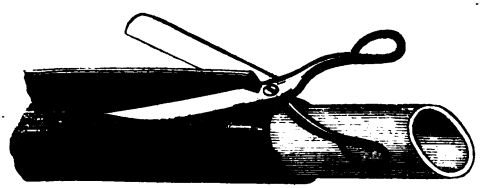
UNIVERSITÄTS- U. LANDES-BIBLIOTHEK SACHSEN

sigkeit hinein. Nachdem dies geschehen ist, wird das inwendig feuchte Stück der Röhre *o* mit zusammengedrehtem Löschpapier vollkommen ausgetrocknet; der reine und trockne Apparat wird gewogen und mit der Chlorcalciumröhre vermittelst einer Kautschukröhre verbunden.

Der Kaliapparat, mit der Lauge gefüllt, wiegt 40 bis 50 Grm. Bei einer Concentration von 1,25 bis 1,27 schäumt die Lauge nicht und ihre Absorptionsfähigkeit ist alsdann am stärksten. Natronlauge schäumt wie Seifenwasser, und muss vermieden werden.

Die Kautschukröhren schneidet man sich aus dünnen Blättern Kautschuck; man legt ein Stückchen von $1^1/_2$ Zoll Länge so zusammen, dass dadurch eine Röhre gebildet werden kann von der Weite der Barometerröhren, welche mit einander verbunden werden sollen. Durch einen einzigen Schnitt mit einer vollkommen reinen Scheere, Fig. 30, schneidet man der Länge nach etwa eine

Fig. 30.



halbe Linie davon ab, und erhält auf diese Weise zwei gleiche Schnittränder, welche mit dem Nagel der beiden Daumen zusammengedrückt werden; zuletzt wird das fertige Röhrchen mehrmals stark auseinandergezogen. Wenn man die frischen Schnittflächen mit dem Finger berührt, so haften sie an dieser Stelle nicht mehr. Es ist gut, das Stück Kautschuk vor dem Zusammenlegen inwendig etwas zu befeuchten, damit die Wände der

Röhre nicht zusammenkleben. Indem man über die einfache Kautschukröhre von Neuem ein Kautschukblatt legt und dieses abermals der Länge nach mit der Scheere durchschneidet, erhält man eine doppelte Röhre, welche mehr Sicherheit als die einfache gewährt. Das Festbinden der Kautschukröhre geschieht mit starken gedrehten Seidenschnüren, deren Enden man, um das Ausgleiten zu verhüten, mit Knoten versieht. Die jetzt im Handel vorkommenden vulkanisirten Kautschuckröhren, von geeignetem Durchmesser, sind den aus Blättern geschnittenen Röhren vorzuziehen.

Der Ofen, in welchem die Verbrennung der Substanz vorgenommen wird, ist Fig. 31 abgebildet; er ist von Eisenblech, 22—24 Zoll lang, 3 Zoll hoch; der Boden ist 3 Zoll breit und mit Einschnitten in Gestalt eines Rostes versehen, die einen halben Zoll von einander liegen; die Wände erweitern sich nach oben, ihre Entfernung *a b* kann $4^1/_2$ Zoll betragen. Der Ofen ruht auf einem Ziegelstein und zwar so, dass die beiden vorderen Oeffnungen des Rostes offen, alle anderen hingegen durch den Ziegelstein verschlossen sind. Hat man gute Verbrennungsröhren, so lässt man den Ziegelstein weg und stellt den Ofen auf einen Dreifuss. Der ganzen Länge nach sind in dem Ofen Träger *D* von starkem Eisenblech angebracht; sie haben die Form *D*, Fig. 32; sie sind gleich hoch und correspondiren genau mit der vordern Wand *A* des Ofens; sie sind bestimmt, die Verbrennungsröhre zu tragen.

Fig. 31.

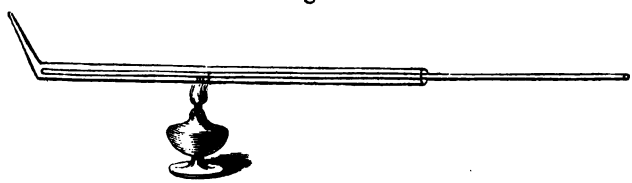
Fig. 32.

Hat man die Absicht, stärkeres Feuer zu geben, d. h. den Zug zu vermehren, so wird der Ofen etwas auf die Seite geneigt und ein plattes Ziegelstück an zwei Stellen untergeschoben.

Specielles Verfahren.

Die Verbrennungsröhre wird nöthigenfalls mit Wasser ausgewaschen und mit Papier, womit man einen Glasstab umwickelt hat, ausgetrocknet; nach dem Ausziehen und Zuschmelzen der Spitze wird sie sehr heiss gemacht, und eine lange engere Röhre bis auf das verschlossene Ende eingesteckt, Fig. 33. Indem man nun mit

Fig. 33.



dem Munde die Luft aus der engeren Röhre herauszieht, wird mit derselben der letzte Rest von Feuchtigkeit hinweggenommen. Die trockne Röhre wird mit etwas heissem Kupferoxyd zuletzt noch ausgespült, und dieses auf die Seite gethan. Damit man ein bestimmtes Maass für die Quantität hat, welche man mit der Substanz mischen will, füllt man jetzt die Röhre zu $^3/_4$ ihrer Länge mit reinem Kupferoxyd aus dem Tiegel an, in dem es frisch geglüht wurde, wobei man vermeiden muss, es mit irgend einer fremden Materie in Berührung zu bringen; dieses Kupferoxyd ist bestimmt, mit der zu verbrennenden Substanz gemischt zu werden.

Die Mischung fester Materien geschieht meistens in einem heissen, tiefen Porzellanmörser mit glattem,

jedoch mattem Boden; der Mörser wird vorher mit reinem Kupferoxyd ausgerieben und dieses auf die Seite gethan; man schüttet die abgewogene Substanz in den Porzellanmörser und spült nun das Röhrchen, worin sie gewogen wurde, mit Kupferoxyd sorgfältig nach; war das Röhrchen mit der Substanz nur tarirt, so wird es nach dem Ausschütten derselben in den Mörser bei Seite gethan, und nach vollendeter Mischung zurückgewogen. Man vertheilt zuerst die Substanz mit wenig Kupferoxyd, mischt so innig als möglich und setzt nach und nach die ganze Quantität Kupferoxyd zu, welche man in die Verbrennungsröhre eingefüllt hatte.

Das Mischen muss mit der geringsten Anstrengung bewerkstelligt werden können; die Substanz und das Kupferoxyd müssen deshalb, die erstere vor dem Wiegen, das letztere vor dem zweiten schwächeren Ausglühen, in ein feines Pulver verwandelt werden. Enthält das Kupferoxyd harte Körner, so lässt sich die Mischung nicht innig machen; es geschieht dann häufig, dass die Pistille von denselben abspringt, wodurch Theile der Mischung aus dem Mörser herausgeschleudert werden. Wenn man bei der Mischung den Mörser auf einen Bogen von glattem weissen Papier stellt, so kann man leicht sehen, ob man etwas von der Mischung verloren hat oder nicht.

Die Mischung wird aus dem Mörser in die Verbrennungsröhre gefüllt, mit der Vorsicht, dass man zuerst etwa einen halben Zoll reines Kupferoxyd auf den Boden derselben bringt; der Mörser wird mit reinem Kupferoxyd nachgerieben und ausgespült, und ausser diesem wird die Röhre bis 1 Zoll von der Mündung mit reinem Kupferoxyd aufgefüllt. Bei Fig. 34 (s. f. S.) sind die

UNIVERSITÄTS- UND LANDESBIBLIOTHEK SACHSEN

Längen der verschiedenen Lagen von reinem Kupfer-

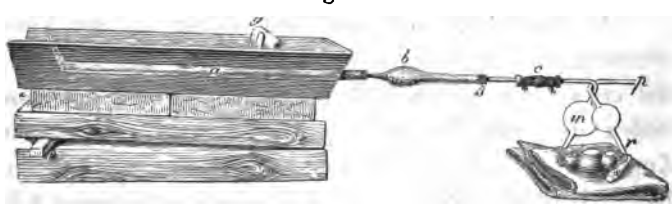
Fig. 34.

oxyd, Mischung, Nachspülung und wieder reinem Oxyd durch Striche ungefähr angedeutet.

Der Korkstöpsel, welcher die Verbrennungsröhre mit der Chlorcalciumröhre verbindet, wird mit einem leichten Hammer weich geklopft, wodurch er äusserst elastisch wird; nachdem das Loch hindurchgebohrt und er vollkommen zugerichtet ist, trocknet man ihn einige Stunden lang im Wasserbade, oder besser noch im Luftbade bei 120°; in höherer Temperatur getrocknet verliert der Kork seine Elasticität und wird brüchig; er muss mit einiger Mühe in die Oeffnung der Verbrennungsröhre passen, und seine weiche Beschaffenheit erlaubt die Anwendung einer gewissen Gewalt, ohne den Apparat selbst der Gefahr des Zerbrechens auszusetzen.

Die Verbrennungsröhre und Chlorcalciumröhre müssen genau horizontal oder etwas gegen den Kaliapparat geneigt gelegt werden, damit das in dem engen Theile der letzteren sich sammelnde Wasser von selbst hineinfliesst; man legt zu diesem Zweck den hinteren Theil des Ofens etwas höher, als den vorderen. Fig. 35 zeigt

Fig. 35.



die zur Verbrennung hergerichteten und zusammenge-

fügten Theile der Vorrichtung. *a* ist die Verbrennungsröhre, *b* die Chlorcalciumröhre, welche durch ein Kautschukröhrchen mit *m*, der grösseren Kugel des Kaliapparates, in Verbindung steht, *e* ist ein Ziegelstein, *f* ein daruntergeschobenes Stück Eisen, um dem Ofen eine nach dem Kaliapparate geneigte Lage zu geben.

Die Verbrennungsröhre wird, ehe sie mit der Chlorcalciumröhre verbunden wird, mehrmals flach auf einen ebenen Tisch stark aufgeklopft; man hat mit Vorsicht darauf zu achten, dass über dem Kupferoxyd ein Luftraum vorhanden ist, welcher den gasförmigen Producten einen Ausgang gestattet; es geschieht sonst häufig, dass das Kupferoxyd hervorgeschleudert wird, oder dass sich die Röhre am hinteren Theil verstopft. Zahllose Erfahrungen haben bewiesen, dass bei dieser Disposition die Verbrennung nicht minder vollkommen ist, selbst wenn die Substanzen noch so reich an Kohlenstoff sind.

Der vordere Theil der Verbrennungsröhre enthält reines Kupferoxyd; dieses muss zuerst in starkes Glühen gebracht werden, ehe man den Theil, welcher die Mischung enthält, mit Kohlen umgiebt.

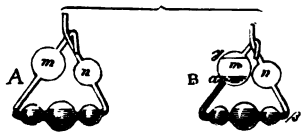
Ehe man aber überhaupt die Verbrennung beginnt, ist es vor allen Dingen nöthig, dass man sich versichert, ob alle Verbindungen luftdicht schliessen.

Um dies zu erfahren, zieht man vermittelst der Saugröhre, Fig. 36, mit dem Munde eine kleine Quantität Luft aus dem zusammengefügten Apparate heraus; eine natürliche Folge davon ist, dass bei dem Aufhören des Ziehens eine gewisse Quantität Kalilauge in die Schenkelröhre der Kugel *m* tritt. Der Stand der Flüssigkeit ist demnach darin etwa um $1\frac{1}{2}$ Zoll höher, als in dem

Fig. 36.

entgegengesetzten Schenkel, wie dieses deutlich an Fig. 37, *B*, beobachtet werden kann, wo α und β den Stand der Kalilauge bezeichnen. Bleibt dieser Stand nicht eine Zeitlang unverändert, sinkt also die Kalilauge in den mittleren Theil des Apparates (Fig. 37, *A*) hinab, so dringt entweder durch das Kautschukröhrchen oder durch den Korkstöpsel Luft in den Apparat hinein; sie müssen in diesem Falle mit besseren vertauscht werden.

Fig. 37.



Man umgiebt nun den vorderen Theil der Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen; man hat, wenn die Röhre nicht feucht ist oder Knoten enthält, nie ein Zerspringen derselben zu befürchten. Ist das Kupferoxyd nicht ganz trocken, so sieht man sogleich bei der ersten Einwirkung der Wärme einen mehr oder minder bemerkbaren Beschlag an dem vorderen leeren Ende der Röhre *a*, welcher einen Zoll lang aus dem Ofen hervorragt; in diesem Falle kann man darauf rechnen, dass die Wasserstoffbestimmung etwas zu hoch ausfallen wird.

Um das Herabfallen der Kohlen zu vermeiden und um die übrigen Theile der Röhre vor der Einwirkung des Feuers zu schützen, dient der doppelte Schirm, Fig. 35, *g* (s. S. 24); er wird aus starkem Eisenblech nach der Oeffnung des Ofens ausgeschnitten, und man giebt ihm die Form Fig. 38.

Fig. 38.

Man stellt den Schirm hinter dem vorderen Theile der Verbrennungsröhre, der reines Kupferoxyd enthält, auf, und nachdem dieser Theil der Röhre rothglühend ist, wird er um $^1/_2$ bis 1 Zoll nach dem hinteren Theile zurückgerückt, und dieser Theil mit Feuer umgeben;

wie weit man ihn jedesmal zurückrücken muss, richtet sich nach der Schnelligkeit der Gasentwickelung. Jedesmal müssen so viel glühende Kohlen auf einmal angelegt werden, dass die Röhre, ganz davon umgeben, schnell glühend werden muss. Auch wenn die Gasentwickelung anfänglich stärker ist, als man sie zu haben wünscht, darf man die einmal angelegten Kohlen nicht wieder entfernen; sie wird durch die Wegnahme derselben nur in seltenen Fällen verlangsamt, aber die Verbrennung kann dadurch unvollkommen gemacht werden; man muss die Gasentwickelung durch Erhitzen von kürzeren Stellen der Röhre zu reguliren suchen.

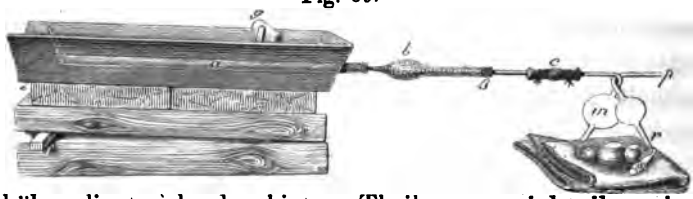
Der vordere, aus dem Ofen hervorragende, leere Theil der Verbrennungsröhre muss während des ganzen Verlaufes der Verbrennung so heiss erhalten werden, dass sich nicht die kleinste Quantität Wasser darin condensiren kann; man ist in diesem Falle vor einem Verlust an Wasser vollkommen sicher.

Die Verbrennung würde am regelmässigsten vor sich gehen, wenn man dem Glase der Verbrennungsröhre alle Wärmeleitungsfähigkeit benehmen könnte; dies ist nun nicht der Fall, man kann aber nicht aufmerksam genug darauf seyn, dass man jedesmal nur kurze Strecken der Verbrennungsröhre zum Glühen bringt; die Gasblasen müssen ununterbrochen, doch nicht zu rasch auf einander folgen. Wenn die Anzahl der Träger der Verbrennungsröhre zu gering ist, so biegt sich zuweilen ein Stück der Verbrennungsröhre; ein Aufblasen derselben hat man aber in keinem Falle zu befürchten, indem der Druck der Flüssigkeit, den das Gas zu überwinden hat, auf das möglicherweise weich gewordene Gas zu gering ist.

Die Stellung des Kaliapparates während der Verbrennung ist aus Fig. 39 (s. f. S.) ersichtlich. Man schiebt

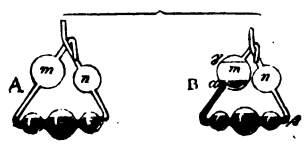
unter *r* ein Stück Kork *s* unter, so dass dieser Theil etwas

Fig. 39.



höher liegt, als der hintere Theil; man giebt ihm eine weiche Unterlage, am besten eine Serviette. Wenn die ganze Verbrennungsröhre zu Ende der Operation mit glühenden Kohlen umgeben ist, erhöht man die Temperatur in der ganzen Länge des Ofens, von unten,

Fig. 40.



indem man der Luft Zutritt zu dem Roste verstattet, und von oben vermittelst des Windfächers. Sobald die Gasentwickelung schwächer wird, entfernt man das Korkstück und giebt dem Kaliapparate die horizontale Stellung Fig. 40, *A*.

Man sieht in diesem Zeitpunkte, ob die Verbrennung vollkommen gelungen oder fehlerhaft ist; hört die Gasentwickelung auf einmal auf, so kann man der vollkommenen Verbrennung sicher seyn; dauert sie hingegen in Pausen längere Zeit fort, so war die Mischung nicht sorgfältig genug gemacht; man kann auf einen Verlust in der Kohlenstoffbestimmung sicher rechnen.

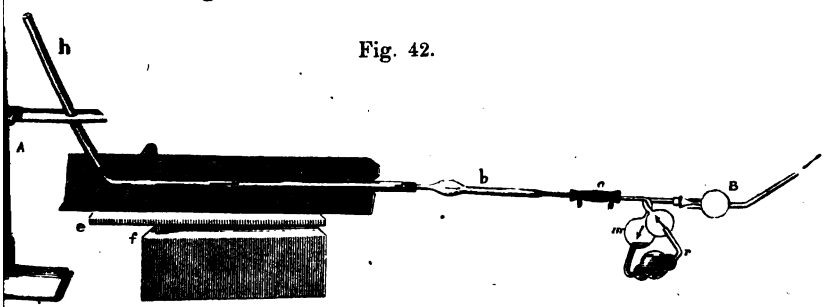
Sobald sich kein Gas mehr entwickelt, steigt die Kalilauge in die Schenkelröhre der Kugel *m*; die Einrichtung dieser Kugel entfernt jede Gefahr eines Zurücksteigens der Flüssigkeit in die Chlorcalciumröhre, und macht, dass man sich in der jetzt vorzunehmenden Operation nicht zu übereilen braucht. Wenn näm-

lich diese Kugel bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt ist, hört alles weitere Steigen derselben auf, der untere Theil des Kaliapparates steht, wie bemerkt, horizontal, er ist zur Hälfte leer, und es tritt von da an Luft in die Kugel *m*, Fig. 40, *B*. *γ* deutet die Höhe an, bis zu welcher die Kalilauge steigen kann. Hat sie diesen Punkt erreicht, so steht dem Eintreten der Luft nichts mehr im Wege.

Man entfernt jetzt die Kohlen, welche den hinteren Theil der Verbrennungsröhre und die gebogene Spitze umgeben und schneidet diese Spitze ab. Am besten geschieht dies vermittelst einer kleinen Zange, Fig. 41, mit welcher man die äusserste Spitze abkneipt. Auf die offene Spitze steckt man eine passende, 15—20 Zoll lange Röhre *h*, welche durch den Halter Fig. 42, *A* getragen wird.

Fig. 41.

Fig. 42.



Die Oeffnung des Kaliapparates verbindet man durch einen kleinen ausgefeilten Korkstöpsel mit der Saugröhre (Fig. 28, s. S. 19) und zieht mit dem Munde eine gewisse Portion Luft durch den Kaliapparat, dem man die nämliche Stellung, wie während der Verbrennung, wiedergegeben hat. Alle Kohlensäure und der Wasserdampf, die in

dem Apparate zurückgeblieben sind, werden nun von dem Kali und dem Chlorcalcium absorbirt. Fig. 42 (s. S. 29) stellt den Moment des Durchziehens von Luft dar. Man fasst den Kaliapparat bei *r* mit der Linken und hebt diesen Theil ein wenig; mit der Rechten hält man die Saugröhre *B*.

Man bemerkt bei diesem Hindurchziehen der Luft bei der vollkommenen Verbrennung nicht den mindesten Geschmack, bei unvollkommener ist er mehr oder weniger brenzlich; man kann von dem letzteren nicht in allen Fällen auf eine misslungene Analyse schliessen, denn sehr oft weichen zwei Analysen nicht im geringsten von einander ab, obwohl man in der einen geschmackloses Gas erhalten hat, und in der andern nicht.

Wenn sich bei der Verbrennung sehr kohlereicher Substanzen etwas Kohle auf das reducirte Kupfer abgesetzt hat, so verbrennt diese auf Kosten des Sauerstoffs der nach der Verbrennung durch die Röhre geleiteten Luft.

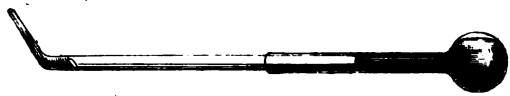
Bei dem im Vorhergehenden beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ist es in manchen Fällen vortheilhaft einige Abänderungen eintreten zu lassen, welche von der Eigenthümlichkeit der zu analysirenden Substanz abhängen.

Bei sehr hygroskopischen Substanzen, oder auch bei solchen, welche man ohne Gefahr einer Zersetzung nicht mit warmem Kupferoxyd mischen darf, verfährt man in folgender Weise. Man füllt das noch fast glühend heisse Kupferoxyd in eine an einem Ende zugeschmolzene, weite Glasröhre, Fig. 43, ein, die man nach dem Abkühlen des offenen Endes mit einem Kork luftdicht verschliesst und lässt es darin vollständig erkalten. Nachdem dies geschehen, führt man die gereinigte

und getrocknete Verbrennungsröhre, wie Fig. 44 zeigt,

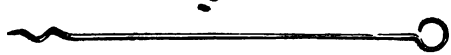
Fig. 43.

Fig. 44.



in die mit Kupferoxyd gefüllte Röhre ein und lässt eine 3 bis 4 Zoll lange Schicht davon hineinfallen. Aus dem, mit der zu analysirenden Substanz gefüllten und tarirten Röhrchen schüttet man nun die zur Analyse nothwendige Menge in die Verbrennungsröhre ein, verschliesst letztere mit einem Kork und erfährt durch sofortiges Zurückwiegen des Röhrchens die Menge der zur Analyse verwendeten Substanz. Man füllt hierauf in gleicher Weise wie früher etwa 5 Zoll Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre, wobei man Sorge trägt, die oben haftenden Theilchen der zu analysirenden Substanz mit hinunter zu spülen. Es handelt sich nun darum, eine innige Mischung der Substanz mit dem Kupferoxyd zu bewirken, und dies erreicht man am besten mittelst eines einmal gewundenen blanken Eisendrahtes, Fig. 45, den man unter beständigem Drehen auf und

Fig. 45.



ab bewegt; meistens ist nach 6 Minuten die Mischung vollendet. Wenn gleich nach diesem Verfahren, welches zuerst Mitscherlich, später Erdmann, Marchand und Bunsen anwandten, keine so innige Mischung, wie im Mörser erreicht wird, so genügt dieselbe doch in vielen Fällen, besonders wenn zuletzt noch Sauerstoffgas durch die Röhre geleitet wird.

Es giebt einige Materien, bei welchen eine genaue

Bestimmung des Kohlenstoffs unmöglich ist, wenn man sich zur Verbrennung des Kupferoxyds bedient. Dazu gehören die Steinkohlenarten, Graphit, Indigo, Ulmin und alle Materien, welche diesen ähnlich sind. Bei Steinkohlen z. B. hört die Gasentwickelung zu Ende der Verbrennung nicht auf, sie wird wohl nach und nach langsamer, aber selbst eine Stunde nachher, wenn sehr starkes Feuer gegeben worden war, steigt die Kalilauge nicht zurück.

Die Ursache liegt unstreitig darin, dass die Verbrennung ungleich ist. Bei der ersten Einwirkung des Feuers entwickeln sich brennbare Gasarten, welche das Kupferoxyd in der Umgebung jedes einzelnen Stäubchens der Substanz reduciren, und es bleibt eine zu grosse Menge von Kohle zurück, als dass diese durch Cementation verbrennen könnte.

In allen diesen Fällen muss das gewöhnliche Verfahren der Verbrennung eine Abänderung erleiden; solche Körper verbrennt man entweder mit chromsaurem Bleioxyd oder mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas.

Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd.

Das chromsaure Bleioxyd bietet bei der Verbrennung mehrere Vortheile vor dem Kupferoxyd dar. Es ist nicht hygroskopisch und kann daher, ohne dass man eine Anziehung von Wasser zu befürchten hat, in dem gelinde erwärmten Mörser mit der organischen Substanz gemischt werden. Da es beim Glühen schmilzt, so kommt es mit der zu verbrennenden Substanz in innigere Berührung als das starre Kupferoxyd; ausserdem entwickelt es bei starker Glühhitze allmälig Sauerstoffgas, in welchem etwa abgeschiedene Kohletheilchen

verbrennen. Setzt man dem chromsauren Bleioxyd etwa $^1/_{10}$ seines Gewichts saures chromsaures Kali zu, so erhält man eine noch leichter zusammenbackende Masse, in welcher die am schwierigsten verbrennenden Körper vollständig verbrennen.

Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd statt Kupferoxyd verfährt man genau in der zuerst beschriebenen Weise. Das chromsaure Bleioxyd wird vor jeder Analyse in einer Porzellanschale über der Spirituslampe erhitzt, bis seine bräunlichgelbe Farbe sich in eine dunkelgelbrothe verwandelt hat, worauf man es vor der Mischung wieder etwas abkühlen lässt und in dem erwärmten Mischungsmörser mit der organischen Substanz mischt. Man füllt nun die Mischung in die Verbrennungsröhre, in welche man vorher eine etwa zolllange Schicht von chromsaurem Bleioxyd gebracht hat, spült den Mörser mit chromsaurem Bleioxyd nach und füllt endlich die Verbrennungsröhre bis auf einen Zoll mit chromsaurem Bleioxyd an. Man kann auch, nachdem die Mischung und die Nachspülung in die Verbrennungsröhre gebracht sind, den vorderen Theil derselben mit stark geglühtem, körnigem Kupferoxyd anfüllen. Dieses bietet bei der Verbrennung den sich entwickelnden Gasen eine grössere Oberfläche dar, als das chromsaure Bleioxyd, namentlich wenn letzteres geschmolzen ist.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wird auf die gewöhnliche Weise ausgeführt. Den vorderen Theil der Röhre erwärmt man mittelst glühender Kohlen zur Rothglühhitze, die man am besten so sehr ermässigt, dass kein Schmelzen des chromsauren Bleioxyds erfolgt. Die Mischung des chromsauren Bleioxyds mit der organischen Substanz wird dagegen bis zum Schmelzen des ersteren erhizt und zuletzt eine so starke

Hitze gegeben, dass sich Sauerstoffgas entwickelt. Man sieht in diesem Falle kleine Luftbläschen durch die Kalilauge unabsorbirt gehen. Die hierzu erforderliche hohe Temperatur halten nur sehr gute Röhren von böhmischem Glas aus, ohne sich zu biegen oder aufzublähen. Bei schlechterem Glase ist es unerlässlich, den stark zu erhitzenden Theil der Verbrennungsröhre mit einem dünnen Kupferblech zu umgeben, und mit einem Eisendraht, den man in Form eines Ringes um die Röhre biegt, daran zu befestigen.

Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas.

Organische Substanzen, welche sich nicht fein pulvern lassen, oder welche ausserordentlich reich an Kohlenstoff sind, verbrennt man am besten in der Weise, dass man sie mit Kupferoxyd gröblich mischt, durch Erhitzen die flüchtigen Theile zu Kohlensäure und Wasser verbrennt, und die rückbleibende Kohle durch Ueberleiten von Sauerstoffgas vollständig in Kohlensäure überführt. Man kann dies in verschiedener Weise ausführen, indem man entweder das Sauerstoffgas in der Röhre selbst entwickelt, oder das vorher in einem Gasometer aufbewahrte Sauerstoffgas durch die Röhre leitet. Letzteres Verfahren erfordert sehr complicirte Apparate, welche mit verschiedenen Abweichungen von Hess, Dumas und Stass, Erdmann und Marchand, und Wöhler beschrieben wurden.

a) Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali.

Wenn es nothwendig erscheint, die Verbrennung in

Sauerstoffgas zu beendigen, so entwickelt man dieses am einfachsten in der Röhre selbst aus chlorsaurem Kali oder, nach Bunsen's Vorschlag, aus überchlorsaurem Kali. Man bringt zu diesem Zwecke an das Ende der Verbrennungsröhre eine $1^1/_2$ Zoll lange Schicht einer Mischung von 1 Theil chlorsaurem Kali und 8 Theilen Kupferoxyd, welche man vorher über der Spirituslampe gelinde erwärmt und noch heiss eingefüllt hat. Hierauf folgt $^1/_2$ Zoll reines Kupferoxyd und endlich füllt man die Röhre wie gewöhnlich mit der Mischung von Kupferoxyd und der zu verbrennenden Substanz, zuletzt mit reinem Kupferoxyd an. Bei Anwendung von überchlorsaurem Kali bringt man dieses im geschmolzenen Zustande noch warm an das Ende der Röhre und trennt es durch einen frisch ausgeglühten Asbestpropfen von dem Kupferoxyd und der Mischung.

Man vollendet die Verbrennung auf die gewöhnliche Weise, und erhitzt, sobald die Gasentwickelung ganz aufhört, den Theil der Röhre, wo sich das chlorsaure oder überchlorsaure Kali befindet, durch allmäliges Auflegen glühender Kohlen. Der freiwerdende Sauerstoff treibt die Kohlensäure vor sich her, verbrennt die zurückgebliebene Kohle und oxydirt das reducirte Kupfer, so dass häufig kleine Gasblasen durch den Kaliapparat unabsorbirt durchgehen. Hat sich so viel Sauerstoffgas entwickelt, dass noch viele Blasen, ohne von der Kalilauge aufgenommen zu werden, durch den Kaliapparat gingen, so ist es unnöthig die Spitze der Verbrennungsröhre abzubrechen und Luft durchzusaugen. Ist dies aber nicht der Fall gewesen, so ist ein Theil der Kohlensäure noch in der Chlorcalciumröhre und dem Verbrennungsrohr und man bricht daher die Spitze der letzteren ab und saugt wie gewöhnlich Luft durch den Apparat. Da in

dem ersten Falle das Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat mit Sauerstoff gefüllt sind, so muss man diesen durch Luft, welche man durchsaugt, verdrängen. In allen Fällen, in welchen man Sauerstoffgas anwendet, ist es rathsam, mit dem Kaliapparat eine kleine 2 Zoll lange, mit Kalihydrat gefüllte Röhre zu verbinden, welches das, von der durchstreichenden Luft aus der Kalilauge aufgenommene Wasser bindet und zurückhält. Dieses Röhrchen wird am einen Ende in eine kurze Spitze ausgezogen und am anderen mittelst eines Korks und Siegellacks an den Kaliapparat befestigt, so dass es stets mit demselben gewogen wird. Es ist nur selten nöthig das Kalihydrat dieses Röhrchens zu erneuern.

b) Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas nach dem von Erdmann und Marchand*) abgeänderten Verfahren von Hess**).

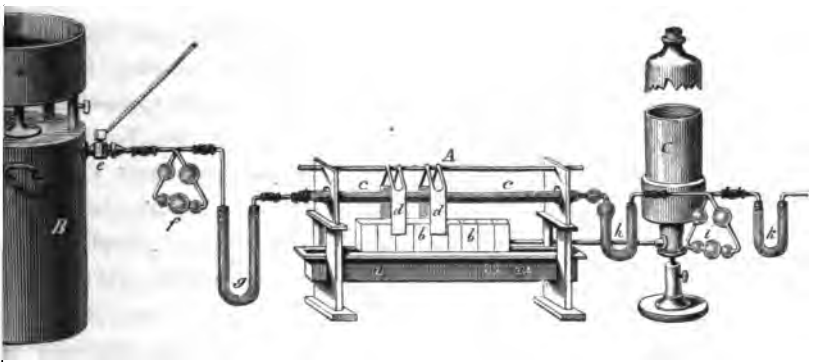
Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem vorhergehenden hauptsächlich durch die Anwendung von Sauerstoffgas, das man vorher im Gasometer gesammelt hat, und durch Anwendung der Spiritusflamme statt des Kohlenfeuers zum Erhitzen der Verbrennungsröhre.

Nebenstehende Fig. 46 stellt den von Hess angewandten Apparat dar. Die Verbrennungsröhre *cc* liegt in einer schmalen Rinne von Eisenblech auf einer Schicht gebrannter Magnesia; vorn ist mittelst eines Korkes die Chlorcalciumröhre *h*, an diese der Kaliapparat *i* und endlich eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre *k* befestigt. An dem hinteren Ende des Verbrennungsrohrs tritt der

*) Ausführliche Beschreibung im Journ. f. prakt. Chem XXVII. 129.
**) Beschreibung des Lampenapparats von Hess. Pogg. Ann. XLVI. 179.

im Gasometer *B* befindliche Sauerstoff, nachdem er einen

Fig. 46.



mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat und eine mit Stücken von Kalihydrat gefüllte Uförmige Röhre passirt hat, worin er von Wasserdampf und Kohlensäure vollständig befreit wurde, durch eine engere Röhre ein, welche mittelst eines Korkes an der Verbrennungsröhre befestigt ist. Der mit einem langen Hebel versehene Hahn *e* erlaubt, das Zuströmen von Sauerstoffgas nach Belieben zu reguliren. Die Verbrennungsröhre wird mittelst des Lampenapparates *A* erhitzt. Der an beiden Enden auf einem Gestell ruhende trogförmige Behälter *aa* ist bis zur Hälfte mit Weingeist gefüllt, welcher in dem Maasse als er verbrennt aus einem danebenstehenden Gefäss *C* durch eine unter dem Niveau des in der Rinne befindlichen Alkohols mündende Röhre zufliesst. In der Rinne des Troges stehen mehrere Dochthalter *bb* aus Weissblech, welche platte, breite Dochte enthalten. Sie besitzen nahezu die Breite der Rinne. Ueber ihnen hängen auf einem Querstab eben so viele Schirme *dd*, welche die Hitze zusammenhalten und zugleich als Schornsteine dienen.

Bei der Füllung und Vorbereitung des Verbrennungsrohrs bringen Erdmann und Marchand an das vordere Ende desselben einen dichten Pfropf von feinen Kupferspähnen, füllen hierauf die Röhre zu $^2/_3$ mit Kupferoxyd an, und verbinden dieselbe mit der Kaliröhre *g*. Sie leiten nun aus einem anderen Gasometer einen Strom atmosphärischer Luft durch die Verbrennungsröhre, welche zuvor in dem Kugelapparat *f* und der Kaliröhre *g* von Wasser und Kohlensäure befreit wird, und erhitzen die Röhre zum Glühen. Nachdem der grösste Theil der Feuchtigkeit hierdurch entfernt ist, bringen sie vorn mittelst eines Korks ein Chlorcalciumrohr an und glühen die Röhre in dem trocknen Luftstrom völlig aus, worauf die Lampen allmälig ausgelöscht werden und die Röhre in dem langsamen Luftstrome erkaltet.

Man schreitet hierauf zur Mischung der zu verbrennenden Substanz mit dem Kupferoxyd in der Röhre. Aus einem etwas langen, an einem Ende zugeschmolzenen Röhrchen giesst man die zur Verbrennung anzuwendende Menge in die Verbrennungsröhre und mischt dieselbe mittelst eines vorn korkzieherförmig gewundenen Eisen- oder Messingdrahts mit dem Oxyde, was indessen nur gröblich zu geschehen braucht. Nachdem der Draht herausgezogen ist, füllt man den hinteren Theil der Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd an, welches zuvor im Tiegel ausgeglüht und in einer verschlossenen Röhre erkalten gelassen wurde. Die Röhre wird zur Herstellung eines Kanals aufgeklopft, wobei man darauf zu sehen hat, dass der hinterste Theil der Füllung 4—5 Zoll von dem hinteren Ende der Röhre entfernt ist, weil dieses stets kalt bleiben muss.

Die Ausführung der Verbrennung erfordert einige

Aufmerksamkeit. Nachdem die gewogene Chlorcalciumröhre und der Kaliapparat nebst Kaliröhre auf die gewöhnliche Weise mit dem Verbrennungsrohre verbunden wurden, erhitzt man durch Einsetzen der Dochte den vorderen Theil der Röhre zum Glühen, und stellt ebenso einen brennenden Docht an das hintere Ende des Verbrennungsrohrs, um das daselbst befindliche Oxyd zum Glühen zu erhitzen. Durch allmäliges Verschieben des einen Dochtes und Einsetzen von neuen rückt man mit dem Erhitzen von vorn gegen die Mischung der organischen Substanz mit Kupferoxyd vor und lässt zugleich einen schwachen, allmälig stärker werdenden Strom von Sauerstoffgas durch die Röhre gehen, so dass Wasserdampf und Kohlensäure nicht rückwärts in die Trockenröhren gehen können. Der Strom darf indessen nie so stark seyn, dass Sauerstoffgas durch den Kaliapparat durchginge. Wenn die Röhre ihrer ganzen Länge nach glüht und keine Gasentwickelung mehr stattfindet, verstärkt man den Sauerstoffstrom, bis solcher durch den Kaliapparat unabsorbirt zu gehen anfängt. Man schliesst nun den Hahn, löscht die Lampen aus, ersetzt das Gasometer mit Sauerstoff durch ein anderes, welches atmosphärische Luft enthält, und leitet einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft durch den Apparat, bis dieser kalt geworden ist. Die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre giebt die Menge des gebildeten Wassers und die Summe der Zunahmen des Kaliapparats und der Kaliröhre die Menge der gebildeten Kohlensäure an.

Die Verbrennungsröhre ist nach Beendigung der ersten Verbrennung ohne Weiteres für eine zweite vorbereitet.

Man sieht leicht ein, dass man bei dieser Verbren-

nung im Sauerstoffgas statt des Lampenapparates (worin bei einer Operation etwa 1 Liter Weingeist verbraucht wird) ebenso gut einen gewöhnlichen Verbrennungsofen und Kohlenfeuer anwenden kann.

Von dem im Vorhergehenden beschriebenen Verfahren weicht die von Wöhler angewandte Methode der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas etwas ab. Die Verbrennungsröhre wird an ihrem hinteren Ende in eine starke Spitze nach ihrer Längenrichtung ausgezogen, und eine mehrere Zoll lange Schichte stark ausgeglühtes Kupferoxyd eingefüllt, welches in einer zugekorkten Röhre erkaltet ist. Man scheidet dieses durch einen ausgeglühten Asbestpfropf von dem übrigen Theil der Röhre ab, führt hierauf die abgewogene organische Substanz auf einem Platinschiffchen ein und schliesst dieses wieder durch einen Asbestpfropf ab, so dass das Schiffchen nirgends mit Kupferoxyd in Berührung ist. Endlich füllt man den leeren Theil der Röhre mit stark geglühtem und erkaltetem Kupferoxyd an, und verbindet die Chlorcalciumröhre und den Kaliapparat nebst Kaliröhre damit. Das hintere Ende der Röhre wird durch ein Kautschukrohr mit einem Sauerstoff-Gasometer in der auf Fig. 46 (s. S. 37) dargestellten Weise in Verbindung gebracht, so dass das Gas zuvor durch concentrirte Schwefelsäure und Kalihydrat von Feuchtigkeit und Kohlensäure befreit wird. Die Verbrennung wird in einem Verbrennungsofen mit Kohlenfeuer auf die gewöhnliche Weise ausgeführt. Nachdem der vordere Theil der Röhre glühend gemacht ist, erhitzt man die Stelle, an welcher sich das Platinschiffchen befindet, unter langsamem Zuleiten von Sauerstoffgas. Nach beendigter Verbrennung wird der Sauerstoffstrom verstärkt und zuletzt getrocknete

und von Kohlensäure befreite Luft zur Verdrängung des Sauerstoffs durch den Apparat geleitet.

E nthält die verbrannte organische Substanz unorganische, nicht flüchtige Stoffe, so bleiben diese oxydirt in dem Platinschiffchen zurück und man kann mit der Verbrennung zugleich die Bestimmung derselben verbinden.

Verbrennung flüssiger flüchtiger Körper.

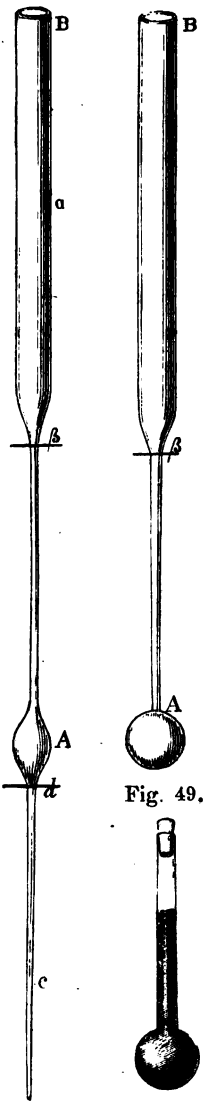
Der Gang der Analyse dieser Art von Körpern ist am leichtesten und einfachsten, die Resultate sind am genauesten, und Anfänger thun wohl, sich mit der Verbrennung derselben zuerst zu beschäftigen.

Die Flüssigkeiten werden in Glaskugeln eingeschlossen gewogen; man verschafft sie sich auf folgende Weise: Eine etwa 12 Zoll lange, 3 Linien weite Barometerröhre *a* wird vor der Lampe in eine lange Spitze *c* ausgezogen Fig. 47 (s. f. S.). Man benutzt diese Spitze als Handhabe, um ein kleines Stück von der Röhre *a* mit einer langen, engen Zwischenröhre abzuziehen. Man schmilzt alsdann die Spitze *c* bei *d* ab, erweicht den abgezogenen Theil der Glasröhre *A* und giebt ihm durch Einblasen von Luft bei *B* die Form einer kleinen Kugel (s. Fig. 48). Man schneidet die Röhre bei β durch, und fährt auf diese Weise fort, sich eine beliebige Anzahl von Glaskugeln zu verfertigen. Die Feuchtigkeit des Mundes gelangt, der Länge der Glasröhre *a* halber, nie bis in die Glaskugeln.

Es versteht sich von selbst, dass das Aufblasen des Stückes *A* recht gut unterlassen werden kann, wenn es weit genug ist. Der Hals der Glaskügelchen ist 1 bis $1^1/_2$ Zoll lang; der scharfe Rand der abgeschnittenen Spitze muss in einer Spiritusflamme glatt geschmolzen

werden; man ist sonst leicht in Gefahr, bei ihrer Füllung mit der Flüssigkeit kleine Splitterchen davon abzustossen.

Fig. 47. Fig. 48



Beim Einfüllen der Flüssigkeit erwärmt man die Kügelchen und taucht die offene Spitze in die Flüssigkeit hinein; nachdem beim Erkalten eine gewisse Quantität Flüssigkeit in den Bauch eingetreten ist, erwärmt man die Kugel aufs Neue, der sich bildende Dampf treibt den grössten Theil der Luft heraus, und nach dem Erkalten füllt sie sich bis zu $^3/_4$ damit an. Die Spitze wird nun zugeschmolzen.

Indem man das Gewicht der leeren Glaskügelchen von dem der gefüllten abzieht, erhält man das Gewicht der Flüssigkeit.

Ehe man sich mit dem Abwägen der Flüssigkeit beschäftigt, hat man das Kupferoxyd stark rothglühend gemacht und das noch rothglühende Oxyd aus dem Tiegel heraus in die Glasröhre, Fig. 49, gefüllt; sie wird nach dem Füllen mit einem trocknen Kork verschlossen, und man lässt es völlig kalt werden. Es ist nicht so bequem, den Tiegel unter einer Glocke mit concentrirter Schwefelsäure erkalten zu lassen.

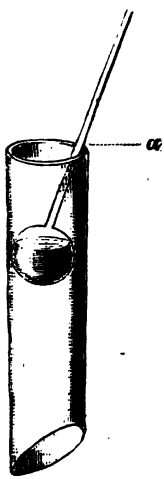
Fig. 49.

Die Röhre Fig. 49 ist so weit, dass die Verbrennungsröhre mit Leichtigkeit hineingesteckt werden kann. Man lässt zuerst, wie Fig. 50 zeigt, etwa $1-1\frac{1}{2}$ Zoll

Fig. 50.

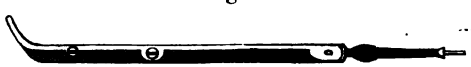
von dem völlig trocknen Kupferoxyd hineinfallen, und beschäftigt sich nun damit, die Glaskügelchen auf dieselbe Weise mit Kupferoxyd zu schichten, in der Art also, dass das Kupferoxyd aus der Luft keine Feuchtigkeit anziehen kann. Die Glaskügelchen erhalten einen scharfen Feilstrich in der Mitte, Fig. 51 bei α; man fasst sie bei der Spitze, steckt sie in die Oeffnung der Verbrennungsröhre hinein, bricht die Spitze ab und lässt Kügelchen und Spitze in die Röhre hinabgleiten.

Fig. 51.



Mit zwei Kugeln, welche $4-500$ Milligr. Flüssigkeit fassen, reicht man vollkommen aus; beide Kugeln sind durch eine Schicht Kupferoxyd von 2—3 Zoll Länge von einander getrennt. Wenn die Verbrennungsröhre 18 Zoll lang ist, so kommt auf die letzte Kugel eine Schicht Kupferoxyd von $11-12$ Zoll Länge. Fig. 52 zeigt die Kügelchen, mit Kupferoxyd geschichtet.

Fig. 52.



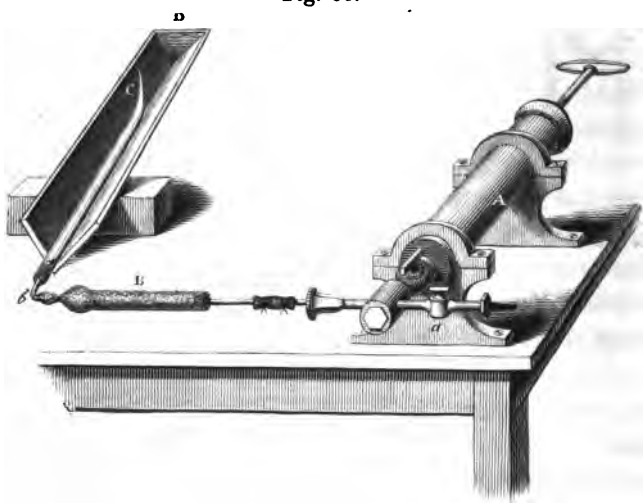
Flüssigkeiten, welche einen hohen Siedpunkt haben und die sehr reich an Kohlenstoff sind, vertheilt man in

3 Kügelchen, ohne übrigens im Ganzen mehr als 5—600 Milligrm. an Gewicht zu nehmen; sie sind von einander durch eine Schicht Oxyd getrennt.

Diese Vorsicht muss man bei ätherischen Oelen nicht unterlassen, weil das Kupferoxyd, womit die Kügelchen unmittelbar umgeben sind, selten hinreicht, um den Dampf derselben völlig zu verbrennen; indem es nämlich ganz reducirt wird, setzt sich auf das Metall zuweilen eine dünne Schicht Kohle ab. Obgleich nun diese Kohle beim Durchstreichen der Luft nach der Verbrennung in Kohlensäure verwandelt wird, so thut man doch besser, sich nicht auf diese Rectification zu verlassen.

Bei wenig flüchtigen Flüssigkeiten kann man die Kügelchen vor der Verbrennung entleeren. Die gefüllte Verbrennungsröhre verbindet man zu diesem Zweck mit der Luftpumpe, Fig. 53; indem man die Luft durch

Fig. 53.



einen einfachen Zug verdünnt, dehnt sich das Luftbläschen aus, was in jedem Kügelchen enthalten ist, und treibt das Oel heraus, was von dem umgebenden Kupferoxyd eingesaugt wird.

Bei sehr flüchtigen Flüssigkeiten stellt man über den Ort, wo das erste Kügelchen liegt, einen zweiten Schirm, Fig. 54, um diesen Theil vor der Erwärmung zu schützen,

Fig. 54.

während man den vorderen Theil der reinen Kupferoxydschicht zum Glühen bringt; es ist immer gut, diesen Theil nicht auf einmal, sondern nach und nach mit glühenden Kohlen zu umgeben, indem man bei *a* anfängt.

Unter die Spitze, Fig. 54, der Verbrennungsröhre müssen gleich von Anfang an einige glühende Kohlen gelegt werden, damit die Flüssigkeit nicht in die Spitze destillirt, aus welcher sie nur durch starkes Feuern wieder herausgebracht werden kann; sie kocht in diesem Falle stossweise und in kleinen Explosionen, wodurch leicht unverbrannte Substanz mit den Gasen in Gestalt eines sichtbaren weissen Nebels übergeführt wird.

Nachdem der vordere Theil der Röhre, wo das reine Kupferoxyd liegt, glüht, nimmt man den Schirm hinweg und nähert der Stelle, wo das erste Glaskügelchen liegt, von Zeit zu Zeit eine glühende Kohle; man verfährt im Uebrigen, wie bei der Verbrennung im Allgemeinen beschrieben wurde.

Mitscherlich bringt die Glaskügelchen mit der zu verbrennenden Flüssigkeit zugeschmolzen in die Verbrennungsröhre, im Verlauf der Verbrennung erwärmt er den Ort, wo sie liegen, bis dass sie platzen. Es ist hierbei unumgänglich nothwendig, dass das Springen in

Folge der Ausdehnung der Flüssigkeit und nicht in Folge der Spannung des Dampfes geschehe, weil in letzterem Falle eine plötzliche Dampfbildung, welche bis zur Zertrümmerung der Verbrennungsröhre steigen kann, unvermeidlich ist. Man muss daher die Glaskügelchen, wenn man sie zugeschmolzen in die Verbrennungsröhre bringen will, in eine sehr feine und lange Spitze ausziehen, sie hierauf fast ganz anfüllen und endlich mit einer spitzen Löthrohrflamme zuschmelzen.

Bei der Verbrennung von Flüssigkeiten im Sauerstoffstrom, nach dem Verfahren von Erdmann und Marchand, muss man stets zugeschmolzene Glaskügelchen anwenden. Bei leicht flüchtigen Substanzen, wie z. B. Aether, ist es übrigens unmöglich, Explosionen zu vermeiden, so dass für derartige Körper diese Methode nicht angewendet werden kann.

Wenn es daher (bei sehr kohlenstoffreichen Körpern) nothwendig erscheint, die Verbrennung im Sauerstoffgase zu vollenden, so bringt man auf die S. 35 beschriebene Weise an das Ende der Röhre chlorsaures oder überchlorsaures Kali, beendigt die Verbrennung wie gewöhnlich und entwickelt zuletzt durch Erhitzen des chlorsauren oder überchlorsauren Kalis das Sauerstoffgas im Innern der Röhre.

Fig. 55.

Fig. 56.

Fette Oele werden in der kleinen Glasröhre, Fig. 55, abgewogen; diese Röhre wird bei dem Abwiegen in den Fuss, Fig. 56, gestellt; er ist von weissem Blech.

Nachdem man auf den Boden der Verbrennungsröhre 2 Zoll hoch Kupferoxyd gebracht hat, lässt man das Röhrchen mit dem Oel, die Oeffnung nach oben, hineingleiten.

Durch Neigen der Verbrennungsröhre lässt man das Oel ausfliessen, man sucht es bis zu der Hälfte der Verbrennungsröhre auf ihre Wände zu vertheilen und füllt sie hiernach, wie S. 43 beschrieben, mit reinem Oxyd an.

Bei weichen schmelzbaren Materien kann man ganz auf dieselbe Weise zu Werke gehen.

Schmelzbare, aber in einem Mörser nicht mischbare Materien, wie Wachs etc., bringt man in ganzen abgewogenen Stücken in die reine Verbrennungsröhre, erhitzt sie, nachdem man die Röhre mit einem Korke fest verschlossen hat, darin gelinde bis zum Schmelzen, und vertheilt sie bis zu $^3/_4$ der ganzen Länge der Wände der Röhre, von dem verschlossenen Ende an gerechnet; nach dem Erkalten wird sie mit Kupferoxyd angefüllt.

Man kann diese Art von Körpern auch in einem Gefässe wiegen, welches die Form eines kleinen Nachens hat, Fig. 57; es wird leicht durch Spalten mit einer Sprengkohle einer 3 Linien weiten Glasröhre angefertigt, welche an zwei Stellen weich gemacht und nach oben hin ausgezogen wird. Bei dieser Art von Körpern muss man die Verbrennungsröhre etwas weiter und länger wählen, als bei gewöhnlichen Verbrennungen.

Fig. 57.

Abänderungen der organischen Analyse in besonderen Fällen.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung aller organischen Substanzen, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, lässt sich stets auf die

beschriebene Weise ausführen. Häufig enthalten aber organische Stoffe noch andere Elemente, welche entweder einen wesentlichen Bestandtheil der organischen Substanz ausmachen, wie z. B. der Stickstoff und Schwefel in vielen Thierstoffen, oder welche nur damit zu einer leicht trennbaren Verbindung vereinigt sind, wie z. B. die Salze der organischen Säuren mit Metalloxyden. Um in solchen Körpern den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu bestimmen, verfährt man im Allgemeinen in der beschriebenen Weise, nur bringt man einige von der Natur des ausserdem vorhandenen Elements abhängige Veränderungen an, welche im Folgenden ausführlich beschrieben sind.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung stickstoffhaltiger organischer Körper.

Ob eine Materie Stickstoff enthält oder nicht, sieht man bei der Bestimmung des Kohlenstoffs; denn in diesem Falle gehen durch den Kaliapparat während des ganzen Verlaufs der Verbrennung Gasblasen hindurch, welche von der Kalilauge nicht absorbirt werden. Bei der Verbrennung der meisten stickstoffhaltigen Körper mit Kupferoxyd entwickelt sich der Stickstoff als Gas in unverbundenem Zustande, gemengt mit der gebildeten Kohlensäure und dem Wasser; bei den Verbrennungen anderer, namentlich solcher, welche Salpetersäure oder überhaupt viel Sauerstoff enthalten, bildet sich Stickstoffoxydgas. Das Stickstoffoxydgas wird von der Kalilauge zum Theil aufgenommen und veranlasst dadurch einen Fehler in der Kohlenstoffbestimmung. Wenn man nach beendigter Verbrennung Luft durch den Apparat saugt,

so bemerkt man in diesem Falle deutlich durch den Geruch die Gegenwart von Stickoxyd.

Man thut daher gut, vor der Verbrennung sich über die An- oder Abwesenheit von Stickstoff in der zu untersuchenden Substanz Aufschluss zu verschaffen, was auf verschiedene Weise geschehen kann.

Die meisten stickstoffhaltigen Substanzen entwickeln, wenn man sie mit Kalihydrat oder Natronkalk erhitzt, Ammoniak, welches leicht durch den Geruch oder die bekannten Reagentien erkannt wird. Schmilzt man daher eine kleine Probe der Substanz mit ihrem 4 — 10fachen Gewicht Kalihydrat in einer Proberöhre und bemerkt dabei einen deutlichen Geruch nach Ammoniak, so ist die Substanz stickstoffhaltig. Geringe Mengen von Stickstoff (2 — 3 Proc.) lassen sich auf diese Weise in einer organischen Substanz nicht mehr mit Sicherheit nachweisen; solche sind aber auch auf die Bestimmung des Kohlenstoffs ohne Einfluss.

Die geringste Menge von Stickstoff in einer organischen Substanz lässt sich, nach Lassaigne, auf die Weise entdecken, dass man eine Probe davon mit einem Stückchen Kalium in einer Proberöhre zusammenschmilzt, nach dem Erkalten Wasser zusetzt und die Lösung mit etwas oxydirtem Eisenvitriol zum Kochen erhitzt. Uebersättigt man hierauf mit verdünnter Salzsäure, so zeigt ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) einen Gehalt von Stickstoff an. Bei sehr geringen Stickstoffmengen erscheint nur eine blaugrüne Färbung der Lösung.

Bei denjenigen organischen Körpern, welche Salpetersäure oder andere Oxyde des Stickstoffs enthalten, lässt sich durch Erhitzen mit Kalihydrat der Stickstoffgehalt nicht mit Sicherheit nachweisen. Diese Substanzen geben meistens, wenn man sie für sich erhitzt, rothe

Dämpfe aus; mengt man solche Körper mit ein wenig Kali, so tritt beim Erhitzen über der Spirituslampe Verpuffung ein.

Hat man auf eine oder die andere Weise einen Stickstoffgehalt in der zu prüfenden Substanz gefunden, so muss man bei der Verbrennung den durch die Bildung von Stickoxydgas entstehenden Fehler zu vermeiden suchen, indem man sowohl die Menge des sich bildenden Stickoxydgases möglichst verkleinert, als auch das entstandene zersetzt. Vielfache Beobachtungen haben gezeigt, dass um so weniger Stickoxydgas entsteht, je langsamer die Verbrennung vor sich geht. Bei Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd oder im Sauerstoffstrom wird ferner weit mehr Stickoxydgas gebildet, als bei der Verbrennung mit Kupferoxyd. Man vermeidet daher bei stickstoffhaltigen Körpern die Anwendung von chromsaurem Bleioxyd und von Sauerstoffgas, und verbrennt möglichst langsam mit Kupferoxyd.

Das Stickoxydgas wird von glühendem Kupfer in der Art zersetzt, dass sich Kupferoxyd und Stickgas bildet; das bei der Verbrennung entstehende Stickoxydgas wird daher durch Ueberleiten über glühendes Kupfer zerstört. Zu diesem Zwecke wählt man bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Körper längere Verbrennungsröhren, füllt sie wie gewöhnlich mit der zu analysirenden Substanz und mit Kupferoxyd, bis auf 5 Zoll von dem vorderen Ende an, und bringt hierauf eine Lage Kupferdrehspäne oder ein dünnes, mehrfach zusammengerolltes Kupferblech in die Röhre.

Es ist wesentlich, dass die Kupferdrehspäne oder das Kupferblech eine rein metallische Oberfläche besitzen, was man dadurch erreicht, dass man sie an der Luft bis zum Schwarzwerden glüht und das hierdurch gebildete

Oxyd wieder durch Erhitzen im Wasserstoffstrom reducirt. Am besten giebt man den Drehspänen nach dem Glühen an der Luft durch Einpressen in eine Röhre eine cylindrische Form, so dass sie später leicht in die Verbrennungsröhre eingebracht werden können. Da das fein zertheilte metallische Kupfer viel Wasser auf seiner Oberfläche condensirt, so muss es unmittelbar aus dem heissen Luft- oder Wasserbade in die Verbrennungsröhre eingefüllt werden.

Bei der Verbrennung wird zuerst das vorn befindliche metallische Kupfer zum Glühen erhitzt und hierauf, wie gewöhnlich, weiter mit dem Erhitzen der Röhre fortgeschritten. Während der ganzen Verbrennung muss das metallische Kupfer stark glühen, weil nur in diesem Falle das Stickoxyd von dem Kupfer zersetzt wird.

Bildet sich viel Stickoxydgas, wie z. B. bei Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd, so ist es, selbst bei einer langen Schicht von Kupferdrehspänen, kaum möglich, sämmtliches Stickoxyd zu zersetzen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung schwefelhaltiger organischer Körper.

Organische Körper, welche Schwefel enthalten, wie xanthogensaure Salze, Taurin etc., geben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd schweflige Säure, welche von der Kalilauge aufgenommen wird und das Gewicht derselben vermehrt.

Die Gegenwart von Schwefel in einem organischen Körper lässt sich stets mit Sicherheit ermitteln, wenn man denselben mit Kalihydrat unter Zusatz von etwas Salpeter schmilzt. In allen Fällen entsteht hierbei, wenn Schwefel vorhanden ist, schwefelsaures Kali, welches,

nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, mit Chlorbaryum einen Niederschlag giebt.

Der durch die Bildung von schwefliger Säure entstehende Fehler lässt sich leicht vermeiden, wenn man zwischen der Chlorcalciumröhre und dem Kaliapparat eine mit Bleisuperoxyd gefüllte Röhre anbringt. Das Bleisuperoxyd hält die schweflige Säure zurück und bildet mit ihr schwefelsaures Bleioxyd.

Eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium in Wasser, so wie sie sich in der Chlorcalciumröhre bildet, absorbirt diese Säure nicht, namentlich nicht, wenn man die Röhre so lange liegen lässt, bis dass alle Flüssigkeit darin fest geworden, d. h. bis das wasserhaltige Chlorcalcium krystallisirt ist.

Man darf die Röhre mit Bleisuperoxyd nicht zwischen der Verbrennungsröhre und der Chlorcalciumröhre anbringen.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd entsteht in der Regel keine schweflige Säure; nur bei sehr schwefelreichen Körpern bedarf man bei dieser Verbrennungsart ein Bleisuperoxydrohr.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung chlorhaltiger organischer Substanzen.

Bei der Verbrennung chlorhaltiger Substanzen mit Kupferoxyd wird die Wasserstoffbestimmung oft ungenau, weil das sich bildende Kupferchlorür flüchtig ist und in der Chlorcalciumröhre sich absetzt.

Die organischen Substanzen können Chlor entweder in der Form von Salzsäure, einer Sauerstoffverbindung oder als einen wesentlichen Bestandtheil der organischen Materie enthalten, in welch' letzterem Falle das Chlor

sich erst nach Zerstörung des organischen Stoffes durch Reagentien nachweisen lässt. Um daher ganz allgemein über die Gegenwart von Chlor in einem organischen Stoffe Aufschluss zu erhalten, schmilzt man ihn mit reinem Kalihydrat zusammen und kann hierauf in dem Kali durch Silberlösung leicht einen Gehalt von Chlor entdecken.

Um den erwähnten Fehler in der Wasserstoffbestimmung zu vermeiden, bedient man sich bei den Verbrennungen chlorhaltiger Körper des chromsauren Bleioxyds. Es bildet sich hierbei Chlorblei, welches in der Rothglühhitze nicht im geringsten flüchtig ist.

Bei der Verbrennung chlorhaltiger Substanzen im Sauerstoffgas tritt noch eine andere Fehlerquelle ein. Das in der Verbrennungsröhre noch befindliche Kupferchlorür wird durch das Sauerstoffgas in Kupferoxyd und freies Chlor zerlegt, welches letztere sowohl das Gewicht der Chlorcalciumröhre als das des Kaliapparats vermehrt. Städeler*) hat zur Vermeidung dieses Fehlers vorgeschlagen, an das vordere Ende der Verbrennungsröhre metallisches Kupfer, wie bei den Verbrennungen stickstoffhaltiger Körper, zu bringen, und diese während der Verbrennung im Glühen zu erhalten. Das frei werdende Chlor verbindet sich dann mit dem Kupfer, und man muss nur den Sauerstoffstrom unterbrechen, sobald das vorgelegte Kupfer oxydirt zu werden anfängt.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXIX. 335.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung aschehaltiger organischer Körper.

Wenn ein organischer Körper beim Verbrennen an der Luft einen Rückstand hinterlässt, welcher beim Uebergiessen mit Säuren Kohlensäure entwickelt, so wird die Analyse desselben durch Verbrennung mit Kupferoxyd ungenaue Resultate ergeben, weil nicht sämmtliche Kohlensäure in den Kaliapparat gelangt. Es findet dies besonders bei den Verbindungen organischer Säuren mit den Alkalien oder Erdalkalien statt. Es hat sich nun gezeigt, dass hierbei auch kein neutrales kohlensaures Salz im Rückstande bleibt, sondern dass die Menge der von der Basis zurückgehaltenen Kohlensäure von Zufälligkeiten abhängig ist. Um in solchen Fällen sämmtliche Kohlensäure durch Verbrennung mit Kupferoxyd zu erhalten, setzt man bei der Mischung mit Kupferoxyd der organischen Substanz geglühtes phosphorsaures Kupferoxyd, oder auch Antimonoxyd zu und verfährt hierauf wie gewöhnlich.

Besser noch verbrennt man die Salze der organischen Säuren, welche Alkalien oder Erdalkalien enthalten, mit chromsaurem Bleioxyd. Die Chromsäure treibt dabei die Kohlensäure aus dem entstandenen kohlensauren Alkali aus und man erhält sämmtlichen Kohlenstoff der organischen Substanz in der Form von Kohlensäure im Kaliapparat.

Auf die Darstellung des Kupferoxyds und des chromsauren Bleioxyds, welche zur organischen Analyse verwendet werden, sowie auf die Wahl der Verbrennungsröhre, hat man einige Sorgfalt zu verwenden.

Kupferoxyd.

Dieses Oxyd kann man sich aus schwefelsaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Natron darstellen; die Auflösungen beider werden heiss mit einander gemischt; man lässt den bläulichen Niederschlag in der Flüssigkeit 8—14 Tage an einem warmen Orte stehen, nach welcher Zeit er seine gallertartige Beschaffenheit verliert, grün und körnig krystallinisch wird; er lässt sich nun leicht auswaschen und trocknen; vor seiner Anwendung muss er stark geglüht und auf einen Gehalt von Schwefelsäure und Natron sorgfältig geprüft werden; er ist unbrauchbar, wenn er auch nur kleine Quantitäten davon enthält.

Das erhaltene reine Oxyd ist braunschwarz, äusserst locker und leicht und sehr hygroskopisch; organische Materien, damit gemengt, verbrennen mit grosser Leichtigkeit, aber zuweilen brennt das Gemenge in der Röhre, wenn ein Theil davon glühend gemacht wurde, von selbst fort, und die Analyse ist alsdann misslungen.

Es ist besser, sich des Kupferoxyds zu bedienen, was aus salpetersaurem Kupferoxyd erhalten wird; seine Bereitungsart ist einfacher, wohlfeiler, und man ist seiner Reinheit wegen nie in Ungewissheit.

Zu seiner Darstellung macht man Kupferbleche rothglühend und wirft sie in kaltes Wasser; aller Schmutz und alle Unreinigkeiten springen mit dem gebildeten Oxyde ab, das blanke abgewaschene Blech löst man in reiner Salpetersäure auf, dampft die Auflösung in einer Porzellanschale bis zur Trockne ab und glüht das trockne Salz in einem wohlbedeckten hessischen Tiegel; bei dem Glühen wird das Oxyd mit einem heissen Glasstabe

mehrmals umgerührt, damit kein Theil des salpetersauren Salzes unzersetzt bleibt.

Man muss zum Ausglühen Platintiegel vermeiden, indem sie nach und nach rauh und stark angegriffen werden.

Das geglühte Oxyd wird in einem Mörser fein zerrieben und in einem verschliessbaren Gefässe aufbewahrt; es ist dicht, schwer, kohlschwarz; seine hygroskopische Beschaffenheit hängt von der Temperatur ab, der es ausgesetzt war.

Bei sehr starkem Glühen schrumpft das Oxyd zusammen, wird sehr hart und verliert beinahe alle hygroskopischen Eigenschaften; in kleine Stücke zerschlagen, dient es, nachdem das feine Pulver davon abgesondert, vortrefflich bei Analysen von Flüssigkeiten und schwer verbrennlichen, fetten, schmelzbaren Substanzen; man kann damit die Röhre vollkommen anfüllen, ohne sie aufzuklopfen; es bleiben in dem porösen Oxyde Zwischenräume genug, um den Gasen Durchgang zu lassen.

Zur Erreichung des nämlichen Zweckes benutzt Dumas das Oxyd, welches durch Calcination von Kupferdrehspänen dargestellt wurde; es behält die Form der Späne und leistet vollkommen denselben Dienst.

Das Kupferoxyd, welches zur Verbrennung gedient hatte, macht man wieder durch Befeuchtung mit reiner Salpetersäure und neues Ausglühen brauchbar.

Enthält das Metall, was man aufgelöst hat, Löthung von Messing, so ist das Oxyd zur Stickstoffbestimmung nicht anwendbar, indem das salpetersaure Zink bei der gewöhnlichen Glühhitze unvollkommen, aber mit Leichtigkeit, zerlegt wird, wenn es mit organischer Materie gemischt ist.

Hat man Verbindungen organischer Materien mit

alkalischen Basen verbrannt, so muss das Oxyd nach der Verbrennung mit kalter verdünnter Salpetersäure digerirt, sodann mit Wasser ausgekocht und wohl ausgewaschen werden.

Hat man eine Chlorverbindung verbrannt, so muss es wieder ganz in Salpetersäure aufgelöst und das Chlor durch salpetersaures Silber ausgefällt werden; das überschüssige Silberoxyd wird beim Glühen reducirt und schadet nichts.

Chromsaures Bleioxyd.

Durch Fällung von einem löslichen Bleisalz mit saurem chromsauren Kali und durch sorgfältiges Auswaschen erhält man diesen Körper vollkommen rein; in der Form, wie man es nach dem Trocknen erhält, ist es aber zur Analyse nicht tauglich; es muss bei starker Rothglühhitze bis zum Weichwerden oder Schmelzen erhitzt und nachher aufs feinste pulverisirt werden. Bei dem Glühen verwandelt sich seine schöne gelbe Farbe in eine schmutzig braunrothe, welche es auch nach dem Erkalten behält.

Man kann fast zu jeder Art von Verbrennung sich dieses Körpers eben so gut bedienen, wie des reinen Kupferoxyds; die Verbrennung geht leicht und schon bei niederer Temperatur von statten; sie ist stets vollkommen, denn die Gase nach der Verbrennung sind immer ganz geschmacklos.

Bei gleichem Gewichte enthält es nicht soviel Sauerstoff als das Kupferoxyd, allein bei gleichen Volumen enthält es um die Hälfte mehr, indem sein specifisches Gewicht über das Doppelte hinaus grösser ist, als das des Kupferoxyds.

Das chromsaure Bleioxyd wird in vielen Fällen dem

Kupferoxyd vorgezogen, wenn es sich um eine genaue Bestimmung des Wasserstoffs handelt; es ist nicht im geringsten hygroskopisch, und die geringe Spur von Feuchtigkeit, welche die Materie bei dem Zusammenmischen anzieht, kann der Mischung viel leichter wieder entzogen werden.

Verbrennungsröhren.

Auf die Wahl des Glases, welches zu den Verbrennungsröhren dient, hat man vorzügliche Aufmerksamkeit zu richten; das bleifreie böhmische Kali-Glas ist das beste, die Röhren springen nie, selbst nicht beim raschen Umgeben mit glühenden Kohlen; es ist äusserst schwerflüssig und, wenn es weich geworden, in hohem Grade zähflüssig; das deutsche grüne Bouteillenglas springt leicht im Feuer, ist schwer schmelzbar, aber, wenn es weich geworden, sehr dünnflüssig; die weichen Stellen werden durch einen kleinen Druck aufgeblasen, und diese Stellen bekommen sogleich Löcher.

Das französische weisse und grüne Bouteillenglas ist zu verwerfen; das französische grüne Glas kann in einer böhmischen Glasröhre, ohne dass diese ihre Form verliert, bis zum Zusammenfallen geschmolzen werden.

Nachdem in dem Vorhergehenden alle Vorsichtsmassregeln und Handgriffe beschrieben worden sind, welche das Gelingen einer untadelhaften organischen Analyse sichern, ist nun noch der Grad der Genauigkeit zu berühren, welchen man in der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs erreichen kann.

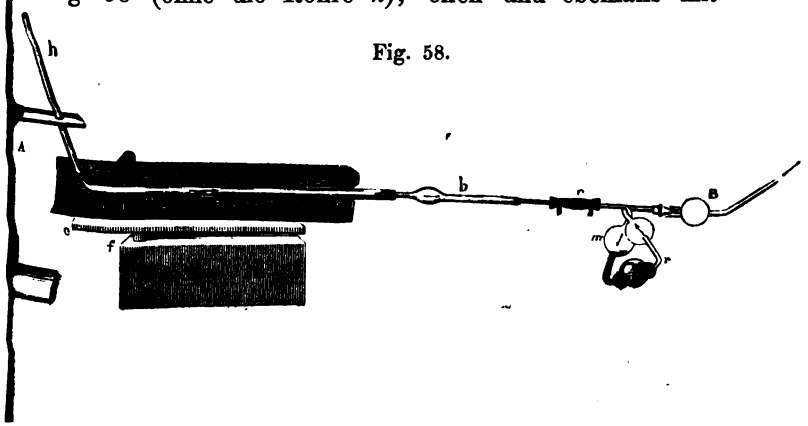
Kohlenstoff.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs mit Hülfe des beschriebenen Apparates kann ungenau werden durch mehrere Fehlerquellen. Die erste und beachtungswertheste ist die unvollkommene Verbrennung; sie lässt sich bei einer zweiten Analyse vermeiden durch Verlängerung der Verbrennungsröhre und Vermehrung des Kupferoxyds; eine Folge der letzteren ist eine grössere Vertheilung und eine langsamere Verbrennung, auf welche hierbei das meiste ankommt.

Eine zweite Unsicherheit liegt, wie schon erwähnt, darin, dass die nach der Verbrennung durch die Kalilauge streichende Luft eine gewisse Portion Wasser aus dem Kaliapparate mitnimmt, wodurch sein Gewicht vermindert wird. Man wird aber leicht bemerken, dass der Verlust an Wasser, welchen der Kaliapparat erleidet, zum Theil ersetzt wird durch den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft, dass die Gewichtsabnahme desselben also je nach diesem Gehalte wechselt.

Hierüber hat man sich durch directe Versuche befriedigende Aufklärungen verschafft. Wenn die Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen bedeckt und die Spitze Fig. 58 (ohne die Röhre *h*), offen und ebenfalls mit

Fig. 58.



glühenden Kohlen umgeben ist, so nimmt der Kaliapparat, wenn man 2000 C. C. Luft hindurchstreichen lässt, am Gewichte nicht allein nicht ab, sondern er nimmt um 18½ Milligr. zu.

Um die Menge des durch den Luftstrom entführten Wassers zu bestimmen, verband man diesen Apparat mit einem vollkommen gleichen, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten; es ist klar, dass das Wasser, welches die durch die Kalilauge gehende Luft zum Verdampfen brachte, durch die Schwefelsäure condensirt und bestimmbar wurde.

Das Gewicht des mit Schwefelsäure gefüllten und mit dem Kaliapparate verbundenen Absorptionsgefässes hatte sich um 14 Milligr. vermehrt. Die Kalilauge hatte mithin 32½ Milligr. Kohlensäure aus der Luft aufgenommen und 14 Milligr. Wasser abgegeben; anstatt eines Verlustes hat man einen Ueberschuss an Kohlenstoff erhalten.

Wenn man nach der Verbrennung auf die mit glühenden Kohlen umgebene offene Spitze eine 12—15 Zoll lange Röhre *h*, Fig. 58 (s. S. 59) aufsetzte, und bei der nämlichen Disposition der Apparate 2000 C. C. Luft durch den Apparat hindurchgehen liess, so nahm das Absorptionsgefäss mit Schwefelsäure wieder um 13,6 Milligr. zu und das Gewicht des Kaliapparates nahm um 5 Milligr. ab.

Es ist klar, dass bei dieser Einrichtung der Fehler, welcher in der Kohlenstoffbestimmung aus dem Wasserverlust entsteht, vollkommen durch die aus der Luft aufgenommene Kohlensäure compensirt wird.

Beim Hindurchleiten von 200 Cubikcentimetern Luft beträgt der Verlust ½ Milligr.; in Kohlenstoff macht

dies nur aus 0,000136 Grm., welche sich auf 4 — 800 Milligr. Substanz vertheilen.

Diejenigen, welche zu Ende der Verbrennung die Spitze der Verbrennungsröhre mit einer Röhre mit Kalihydrat verbinden, um die durchstreichende Luft von ihrem Kohlensäuregehalt zu befreien, müssen mithin für je 200 C. C. Luft, welche sie durch den Kaliapparat streichen lassen, im Durchschnitt dem Gewichte desselben 1,3 Milligrm. hinzurechnen.

Nach den eben angeführten Erfahrungen ist es aber nicht der Mühe werth, diese Correction zu machen; es ist unter allen Umständen sicherer, das beschriebene Verfahren zu befolgen.

Ist die Quantität der aufgefangenen Kohlensäure sehr gross und folgen sich die Blasen schnell auf einander, so erwärmt sich die Kalilauge und der Verlust durch das entführte Wasser nimmt zu.

Man hat bei dem Wiegen der Apparate zu beachten, dass von dem erwärmten Apparate weniger Wasser an der Oberfläche condensirt wird, als von dem kalten vor der Verbrennung; dieser Unterschied beträgt 3 — 4 Milligrm.; zuweilen steigt er, wenn die Luft sehr feucht ist, bis auf 6 Milligrm.

Die Vergleichung der Analysen einiger Körper wird die genaueste Idee von der Vollkommenheit der Kohlenstoffbestimmung in dem angegebenen Apparate geben.

Man weiss mit genügender Sicherheit, dass das Aequivalent des milchsauren Zinkoxyds 121,5 beträgt, bei der Verbrennung gaben 100 Thle. dieses Salzes 108,0 und 108,3 Thle. Kohlensäure. Der Theorie nach würden 100 Thle. milchsaures Zinkoxyd 108,6 Thle. Kohlensäure liefern. Der Verlust beträgt mithin 0,003 — 0,006 Kohlensäure oder im Mittel 0,001 Kohlenstoff. Es giebt keine Art

von Analyse, in welcher eine grössere Genauigkeit erreicht werden kann.

Wasserstoff.

Der einzige Fehler, mit welchem die beschriebene Methode hinsichtlich der Bestimmung des Wasserstoffs behaftet ist, rührt von dem Wassergehalt der Luft her, welche man nach der Verbrennung durch den Apparat streichen lässt, in der Absicht, um die Kohlensäure hinauszutreiben.

Zahllose Erfahrungen haben bewiesen, dass die Quantität des Wassers, welche von dem Chlorcalcium aus der Luft aufgenommen wird, für 200 Cubikcentimeter Luft nie über 5 oder 6 Milligrm. beträgt; dies macht mithin 0,55 bis 0,66 Milligrm. Wasserstoff aus. Dieser Ueberschuss vertheilt sich nun auf 3 bis 500 Milligrm. Substanz, er ist gleich gross für eine Substanz, welche viel oder wenig Wasserstoff enthält. Ist die verbrannte Materie reich an Wasserstoff und ist ihr Atomgewicht klein, so wird in dem nämlichen Verhältniss dieser Fehler kleiner, als 1 Aeq. Wasserstoff; in diesem Falle ist man über die Anzahl der Atome des Wasserstoffs nicht in Ungewissheit. Ein Beispiel wird dies deutlich machen:

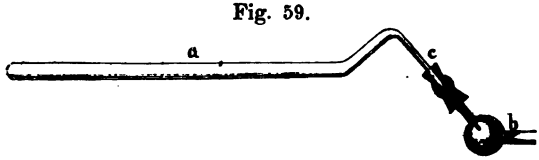
100 Theile Aceton (Essiggeist) liefern im Mittel 94,23 Wasser, nach der Theorie sollte man 93,10 Wasser erhalten, die Analyse gab also 1,1 Wasser oder 0,13 Proc. Wasserstoff im Ueberschuss. Das Atomgewicht des Essiggeistes ist nun 29; wenn man diese Quantität verbrannt hätte, so würde man im Ganzen 0,038 Wasserstoff zu viel erhalten haben; da nun das Aequivalent Wasserstoff 1 wiegt, so sieht man, dass der Fehler weit

unter einem Aequivalent beträgt, und dass er mithin vernachlässigt werden muss, um so mehr, indem man die Ursache des Fehlers und die Grenzen, in welche er eingeschlossen ist, kennt.

Wenn man nach der eben beschriebenen Methode verfährt, hat man also unter allen Umständen einen Ueberschuss von Wasserstoff in der Analyse zu erwarten, welcher nur 0,1 bis 0,2 Proc. Wasserstoff beträgt; man hat also nur dann die Bestimmung des Wasserstoffs für genau zu halten, wenn dieser Ueberschuss nicht grösser ist als 0,2 Proc.

Berzelius und dessen Schüler ziehen die Verbindungsweise der Verbrennungsröhre mit der Chlorcalcium-

Fig. 59.



röhre, welche Fig. 59 abgebildet ist, der Anwendung eines trocknen Korkstöpsels vor, aber man bewirkt hierdurch bedeutende Schwierigkeiten in der Ausführung, ohne irgend einen Vorzug. Die ausgezogene Spitze ist nämlich sehr dünn und zerbrechlich, die unbedeutendste Erschütterung des Apparates macht, dass sie abbricht und dass man Zeit und Mühe verloren geben muss.

Wenn die Spitze der Verbrennungsröhre nicht tief in die Kugel der Chlorcalciumröhre hineinreicht, so ist es häufig der Fall, dass sich ein Tropfen Wasser zwischen den Wänden beider Röhren hinaufzieht, und man findet bei dem Abbinden das Kautschukröhrchen inwendig nass, was natürlich eine Verwerfung der Wasserstoffbestimmung zur Folge hat.

Das Abschneiden der Spitze, das Hinwegnehmen der Kautschukröhre, ohne die Spitze aus der Chlorcalciumröhre herauszuziehen, Glühen der Spitze etc., alles dieses sind ausführbare Operationen, aber sie sind von der Art, dass man Unfällen ausgesetzt ist.

Der Grund, warum Berzelius und die Anhänger dieser Verbindungsmethode einen so unnöthigen Aufwand von Mühe und Geschicklichkeit in Anspruch nehmen, ist nun angeblich die hygroskopische Eigenschaft des Korkes, welcher, so behauptet man, das aus der Luft aufgenommene Wasser bei dem Erhitzen in der Verbrennungsröhre abgiebt.

Es ist keine Frage, dass wir uns entschliessen müssten, dieser Verbindungsröhre den Vorzug vor der einfacheren zu geben, wenn der Vorwurf der Ungenauigkeit, welchen man der letzteren macht, nur entfernt begründet wäre; allein besondere Versuche, die mit aller Sorgfalt angestellt wurden, Versuche, die ein Jeder, dem es darum zu thun ist, sich über diesen Punkt Gewissheit zu verschaffen, leicht wiederholen kann, haben bewiesen, dass, wenn der Kork in einem Luftbad bei 120° getrocknet und sodann mit trocknen Fingern in die Verbrennungsröhre eingepasst wird, dass dieser Kork beim Erhitzen der Verbrennungsröhre, während man trockne Luft durch den ganzen Apparat sehr langsam streichen lässt, kein Wasser abgiebt; denn das Gewicht der Chlorcalciumröhre ändert sich nicht um 1 Milligrm.

Die Erfahrung eines jeden Tages beweist, dass die Wasserstoffbestimmungen, nach der Verbindungsmethode von Berzelius angestellt, nicht im Entferntesten genauer sind; man kann sogar in den meisten Fällen behaupten, dass sie weniger scharfe Resultate geben.

Wir sind, und dies muss ganz besonders hier her-

vorgehoben werden, gegen die Verbindungsmethode von Berzelius, weil nach derselben die organische Analyse in den meisten Händen die Genauigkeit und Zuverlässigkeit verliert, die man ihr nach der beschriebenen Methode geben kann, und weil sie dem Arbeiten mit dem Apparate die Einfachheit nimmt und ihn nur einer verhältnissmässig kleineren Anzahl von Experimentatoren zugänglich macht.

Die Wasserstoffbestimmung wird ungenau, wenn man eine Chlorverbindung verbrennt und sich hierbei zur Verbrennung des Kupferoxyds bedient; das sich bildende Kupferchlorür verflüchtigt sich mit der Kohlensäure und den Wasserdämpfen, setzt sich in der Chlorcalciumröhre ab und vermehrt das Gewicht derselben. Je langsamer die Verbrennung vorgenommen wird, desto geringer ist der entstandene Fehler, ganz darf er aber niemals vernachlässigt werden. Im Ganzen vermehrt sich das Gewicht des Chlorcalciums um 10 bis 15 Milligrm.

Ganz besonders muss man bei dieser Art von Körpern auf die Mässigung des Luftstromes nach der Beendigung der Verbrennung bedacht seyn; wenn die durch den Kaliapparat durchgehenden Luftblasen einigermassen schnell einander folgen, so sieht man das Kupferchlorür in weissen Dämpfen selbst durch die Kalilauge hindurchgehen, und man empfindet im Munde den ekelhaften metallischen Geschmack der Kupfersalze.

Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd kann dieser Fehler völlig vermieden werden.

Die Chlorcalciumröhren müssen, wenn man sie nicht verlieren will, sogleich nach dem Gebrauche entleert werden; geschieht dies nicht, so krystallisirt die concentrirte Auflösung des Chlorcalciums in dem Wasser, was

sich bei der Verbrennung gebildet hat, und die Kuge der Röhre wird dadurch gesprengt.

Bestimmung des Stickstoffs.

Bei Analysen stickstoffhaltiger Körper wird der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, wie in dem Vorhergehenden beschrieben worden, ausgemittelt, und die Bestimmung des Stickstoffs ist alsdann der Gegenstand eines besonderen Versuches, in welchem auf die anderen Bestandtheile keine Rücksicht genommen wird.

Als Regel bei den Stickstoffbestimmungen hat man Folgendes zu beachten: Je inniger und sorgfältiger die Mischung mit Kupferoxyd gemacht ist, und je langsamer die Verbrennung vorgenommen wird, desto sicherer ist man vor einer Einmischung von Stickoxydgas. Um nur einen Massstab zu geben, wie man zu verfahren hat, soll hier bemerkt werden, dass die Verbrennung einer stickstoffhaltigen Substanz doppelt so viel Zeit in Anspruch nimmt, als die Verbrennung einer stickstofffreien erfordert.

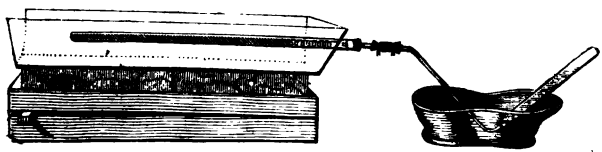
Die Verfahrungsweisen, welche man in der Stickstoffbestimmung zu befolgen hat, sind verschieden und mehr oder weniger einfach, je nach der Quantität des Stickstoffs, welcher in der Substanz enthalten ist.

Jeder Stickstoffbestimmung muss die qualitative Analyse des Gasgemenges vorhergehen, welches sich bei der Verbrennung der Substanz entwickelt; die Kenntniss des relativen Volumenverhältnisses des Stickstoffs und der Kohlensäure reicht in den meisten Fällen hin, um den Stickstoffgehalt darnach zu berechnen, und die Anwendung eines besonderen Verfahrens ist in diesem Falle völlig überflüssig. Der Apparat, welcher dazu dient, ist höchst

einfach, die ganze Operation dauert, mit allen Vorbereitungen, etwa zwei Stunden, und was man dadurch erfährt, bestimmt die Wahl eines anderen Verfahrens oder macht alle folgenden Operationen unnöthig.

Die Substanz wird gewogen oder nicht gewogen, dies ist gleichgültig; jedenfalls wird sie mit 40 bis 50mal mehr Kupferoxyd gemischt, als nöthig ist, um sie vollkommen zu verbrennen. Man bringt die Mischung in die Verbrennungsröhre, Fig. 60, deren halbe Länge sie

Fig. 60.



einnimmt; von den beiden übrig bleibenden Vierteln der Röhrenlänge wird das eine mit Kupferoxyd, das andere mit Kupferdrehspänen bis an die Oeffnung angefüllt, sie wird mit einer Gasentwickelungsröhre verbunden in den Ofen gelegt; diese Gasentwickelungsröhre kann man durch eine Kautschukröhre beweglich machen, ihre Oeffnung reicht in eine Quecksilberwanne, sie ist kaum mit Quecksilber bedeckt.

Man setzt sodann zwischen der Mischung und dem reinen Kupferoxyd einen Schirm auf und bringt sodann das metallische Kupfer und das Kupferoxyd in lebhaftes Glühen; die Oeffnungen in dem Roste unter beiden sind offen, so dass diese Theile der Röhre der stärksten Hitze ausgesetzt sind; hat man zu den Verbrennungsröhren nicht böhmisches Glas genommen, so muss der vordere Theil der Röhre mit einem Kupferblech umgeben und dieses mit Kupferdraht festgebunden werden; wenn dies nicht geschieht, wird dieser Theil der weichen

Röhre durch den Druck, den das Gas durch die Quecksilbersäule erleidet, aufgeblasen und die Röhre bekommt ein Loch.

Sobald Kupferoxyd und Kupferspäne rothglühend sind, setzt man einen zweiten Schirm in der Art auf, dass eine Länge von einem Zoll der Verbrennungsröhre, von dem verschlossenen Ende an gerechnet, hervorragt; man umgiebt diesen Theil der Röhre mit glühenden Kohlen. Die Verbrennung der Substanz geht an diesem Theile also zuerst vor sich; die Gase, welche entwickelt werden, treiben die atmosphärische Luft aus dem Apparate heraus; nach der Hand ist der ganze Apparat lediglich mit den Producten der Verbrennung angefüllt. Man fährt nun mit der Verbrennung von vorn nach hinten fort, indem man wie gewöhnlich verfährt. Der erste Schirm wird um $^1/_2$ Zoll nach dem verschlossenen Ende zu gerückt, dieser Theil mit glühenden Kohlen umgeben u. s. w. Das Gas, was sich von da an entwickelt, wird in graduirten Röhren aufgefangen. Diese Röhren haben einen halben Zoll im Durchmesser; sie müssen etwa 12 bis 15 Zoll lang und ihre Theilung muss übereinstimmend und genau seyn; es ist hierbei gleichgültig, ob die Röhren in Theile von Cubikzollen oder in Cubikcentimeter getheilt sind, oder ob die Theilung ganz willkürlich ist.

Nachdem die erste Röhre mit Gas zu $^3/_4$ angefüllt ist, zieht man sie aus dem Quecksilber heraus und lässt dieses ausfliessen; indem sein Platz von atmosphärischer Luft eingenommen wird, die sich nach einigen Secunden mit dem aufgefangenen Gase mischt, erhält man ein vortreffliches Mittel, um die Reinheit des Gases zu beurtheilen. Enthält es nur $^1/_{1000}$ seines Volumens Stickstoffoxydgas, so entstehen die bekannten röthlichen oder rothen Nebel, welche, wenn nur wenig vorhanden ist, eine

gelbe Färbung des Gases bewirken, wenn man durch die ganze Luftsäule der Länge nach hindurchsieht.

Zuweilen entsteht gleich im Anfang Stickstoffoxydgas und gegen die Mitte der Verbrennung hin keines mehr, weil die Oberfläche des Kupferoxyds reducirt und dieses die desoxydirende Wirkung der Kupferdrehspäne unterstützt. Man darf nicht vernachlässigen, die eben angegebene Prüfung des Gases zu Anfang, in der Mitte und gegen das Ende der Verbrennung hin zu wiederholen. Ist während der ganzen Dauer der Verbrennung die Bildung des Stickstoffoxydes bemerklich, so ist entweder die Mischung der Substanz mit Kupferoxyd nicht innig genug gemacht gewesen, oder die Verbrennung ist zu schnell vor sich gegangen, oder man muss die Länge der Lage von Kupferdrehspänen vermehren.

Es ist nicht der Mühe werth, einen solchen Versuch zu Ende zu führen; er lehrt nichts, begründet falsche Vorstellungen über die Zusammensetzung der Substanz, und lässt nur Zweifel über die Richtigkeit einer folgenden besseren Analyse.

Man hat im Ganzen 6—8 Röhren mit Gas gefüllt, deren Gesammtvolumen etwa 3—600 Cubikcentimeter beträgt. Man hat nun das relative Volumenverhältniss des Stickstoffs und der Kohlensäure zu bestimmen. Man bringt die Röhren, eine nach der anderen, in den Cylinder mit Quecksilber, Fig. 61, welcher nach oben hin sich erweitert, stellt das Quecksilber in der Röhre mit dem äussern ins Niveau und notirt sich das Volumen des Gases.

Fig. 61.

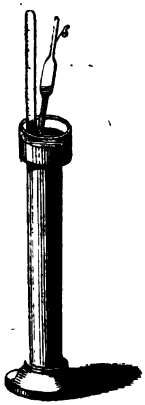


Fig. 62.

Vermittelst der Pipette, Fig. 62,

welche mit Kalilauge gefüllt und unten mit Quecksilber gesperrt ist, wird nun in die graduirte Röhre einige Linien hoch von der Lauge eingebracht; gewöhnlich geschieht dies, indem man mit dem geschlossenen Munde an der oberen Oeffnung einen schwachen Luftdruck hervorbringt, nicht stärker als nöthig ist, um die Kalilauge hineinsteigen zu machen.

Wenn die gekrümmte Spitze der Pipette etwa $1^1/_2$ Zoll lang ist und über das Quecksilber in dem Innern der Röhre hervorsteht, so hat man nur die graduirte Röhre etwas aus dem Quecksilber in die Höhe zu heben, um die Kalilauge von selbst durch den äusseren Luftdruck in die Röhre steigen zu machen.

Durch vorsichtige Bewegung der graduirten Röhre auf und nieder wird alle vorhandene Kohlensäure schnell absorbirt und es bleibt nichts als Stickgas zurück. Der untere Theil der graduirten Röhren wird hierbei leicht abgestossen und die Röhren zerbrochen; man vermeidet dies gänzlich, wenn der untere Rand der Oeffnung derselben fest an die Wand des Cylinders angedrückt wird.

Das Quecksilber wird inwendig und auswendig ins Niveau gebracht und das Volumen des Gases notirt.

Das Volumen des Gasgemenges betrage in den 6 Röhren 620, nach der Behandlung mit Kalilauge seyen zurückgeblieben im Ganzen 124, es sind mithin verschwunden 496 Kohlensäure; das Volumen des Stickstoffs verhält sich mithin zu dem Volumen der Kohlensäure, wie $124 : 496 = 1 : 4$.

Man kann nun auf verschiedene Weise verfahren, um den Stickstoffgehalt der Materie nach dem ausgemittelten Volumenverhältnisse zu berechnen, vorausgesetzt, die Quantität der Kohlensäure, welche ein gewisses Gewicht der Materie liefert, sey be-

kannt. Entweder verwandelt man die erhaltene Kohlensäure in Volumen und dividirt dieses durch die erhaltene Verhältnisszahl; das Product drückt die entsprechende Menge Stickgas im Volumen aus. Z. B. 0,100 Grm. Caffeïn liefern bei der Verbrennung, dem Gewicht nach, 0,181 Grm. Kohlensäure. Das Gasgemenge, welches dieser Körper bei der Verbrennung liefert, enthält Stickstoff und Kohlensäure im Volumenverhältniss wie 1 : 4, 1000 Cubikcentimeter Kohlensäure wiegen nun 1,9870 Grm., 0,181 Grm. Kohlensäure entsprechen mithin 91,09 Cubikcentimeter; dividirt man nun diese Zahl durch 4, so erhält man 22,77 Cubikcentimeter. Diese 22,77 Cubikcentimeter berechnet man als Stickstoff; man weiss, dass 1000 Cubikcentimeter 1,26 Grm. wiegen, danach enthalten 100 Thle. Caffeïn 28,86 Stickstoff und 49,48 Kohlenstoff.

Dieser weitläuftigen Berechnung kann man sich überheben, wenn man sich erinnert, dass 1 Volumen Kohlensäure einem Aeq. Kohlenstoff und 1 Vol. Stickgas einem Aeq. Stickstoff entspricht. Da die Menge des Kohlenstoffs und das Volumenverhältniss der Verbrennungsproducte bekannt sind, berechnet man den Stickstoff aus den Atomgewichten.

Nach der Kohlenstoffbestimmung enthält das Caffeïn 49,48 Proc. Kohlenstoff; Stickstoffgas und Kohlensäure lieferte dieser Körper im Volumenverhältniss wie 1 : 4, er enthält mithin 1 Aeq. Stickstoff auf 4 Aeq. Kohlenstoff.

Auf 4×6 (= 4 Aeq.) Kohlenstoff sind 14 (1 Aeq.) Stickstoff und folglich auf 49,48 Proc. Kohlenstoff $x = \frac{14 \cdot 49{,}48}{4 \cdot 6} = 28{,}86$ Proc. Stickstoff vorhanden, wie die Proportion: $4 \cdot 6 : 49{,}48 = 14 : x$ zeigt.

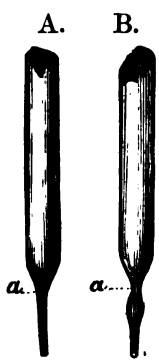
Die beschriebene qualitative Bestimmung gewährt

eine vollkommene Sicherheit und ist scharf und genau für alle stickstoffhaltigen Körper, in denen der Stickstoff sich zum Kohlenstoff in keinem kleineren Verhältniss, als wie 1 : 8 Aeq. befindet.

Bunsen hat die Methode der indirecten Stickstoffbestimmung in einer Weise abgeändert, dass sie weit schärfere Resultate giebt, wogegen freilich der Vortheil der Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung zurücktreten musste. Die Verbrennung der stickstoffhaltigen Substanz wird hierbei in einem hermetisch geschlossenen Raume, in einer Atmosphäre von Wasserstoff, mit Kupferoxyd vorgenommen und das hierdurch erhaltene Gasgemenge von Kohlensäure und Stickstoff in einem sorgfältig graduirten Eudiometer analysirt.

Eine gereinigte, etwa $^5/_4$ Fuss lange, im Lichten $^3/_4$ Zoll dicke Röhre von starkem böhmischem Glas wird an einem Ende kegelförmig ausgezogen, wie Fig. 63 A. darstellt, und durch abermaliges Erhitzen bei *a* stark verengt. Man bringt hierauf ein inniges Gemenge von 5 Grm. Kupferoxyd und 3 — 5 Centigrammen der zu analysirenden Verbindung nebst etwas Kupferdrehspänen in die Röhre und zieht das vordere Ende der Röhre 6 — 7 Zoll von dem bereits verengten Theile vor der Glasbläserlampe aus und verengt die ausgezogene Stelle wie die erste.

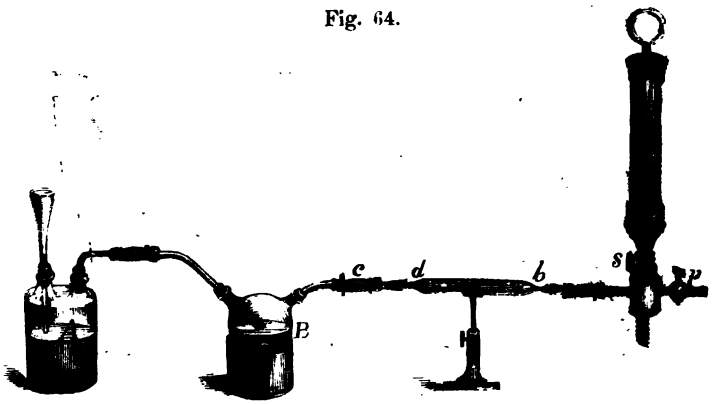
Fig. 63.



Die Röhre wird hierauf mit Wasserstoffgas gefüllt, indem ihr eines Ende mit einer Wasserstoffentwickelungsflasche *A*, Fig. 64, ihr anderes Ende mit einer Handluftpumpe in Verbindung gebracht wird. Das Wasserstoffgas wird in *B* durch Schwefelsäure getrocknet und

tritt, nachdem es die Verbrennungsröhre passirt hat,

Fig. 64.

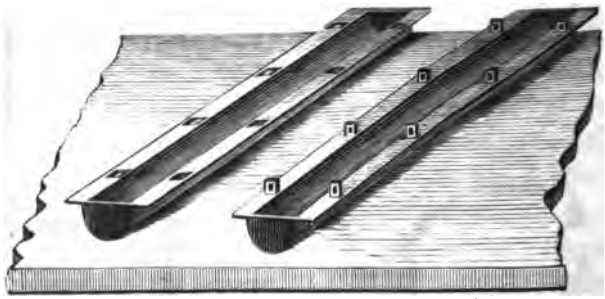


durch den geöffneten Hahn p der Luftpumpe aus. Wenn man sicher sein kann, dass alle atmosphärische Luft aus den Apparaten verdrängt ist, schliesst man den Hahn p, öffnet die Entwickelungsflasche A, unterbindet das Kautschukrohr c fest, bewirkt durch einen Zug der Luftpumpe einen verdünnten Raum und schliesst rasch den Hahn s wieder. Die Röhre wird hierauf an den verengten Stellen d und b mit der Löthrohrflamme zugeschmolzen, wobei wegen des luftverdünnten Raums kein Aufblasen zu befürchten ist.

Die Röhre wird nun in Gyps eingeschlossen geglüht, wodurch das sonst unvermeidliche Aufblasen derselben verhindert wird. Die in Fig. 65 (s. f. S.) abgebildete Form ist aus starkem Eisenblech geschmiedet, sie besteht aus zwei genau auf einander passenden Theilen, welche zusammengelegt einen hohlen cylindrischen Raum von 1 Fuss Länge und 2 Zoll Durchmesser umschliessen. Fig. 66 stellt die geschlossene Form dar, deren Hälften durch eiserne Keile fest gegen einander gepresst sind; jeder der beiden Theile ist mehrmals durchlöchert.

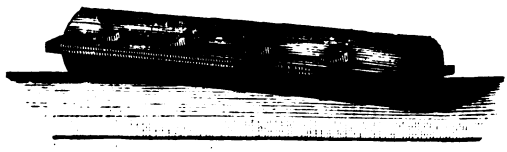
Beide Hälften der Form füllt man mit Gypsbrei, dem man etwas Kuhhaare untermischt hat, an, drückt

Fig. 65.



die Verbrennungsröhre in die Mitte der einen Hälfte ein und legt beide Theile über einander, sobald der Gyps

Fig. 66.



zähe zu werden anfängt. Nachdem der Gyps erhärtet ist, setzt man die Form in einem geeigneten Ofen eine Stunde lang einer dunklen Rothglühhitze aus, lässt sie langsam erkalten und nimmt hierauf die Röhre vorsichtig heraus. Sie muss in Folge des stattgefundenen Erweichens eine matte und blasige Oberfläche besitzen. Zuweilen findet man die Röhre aufgeblasen, was entweder von zu hoher Temperatur oder zu viel Substanz herrührt.

Die Spitze der Röhre bricht man unter Quecksilber in der Weise ab, dass das Gas in einem mit Quecksilber gefüllten Eudiometer aufgefangen wird. Durch einen Tropfen Wasser wird das Gemenge von Kohlensäure und

Stickstoff mit Feuchtigkeit gesättigt, hierauf unter Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes genau gemessen und durch Einbringen einer an einem Eisendraht angeschmolzenen Kugel von befeuchtetem Kalihydrat von Kohlensäure befreit. Die Kalikugel wird wieder herausgenommen und durch Einführung einer neuen Kugel von geschmolzenem Kalihydrat das rückständige Stickstoffgas getrocknet und abermals gemessen. Reducirt man die beobachteten Volume auf die nämliche Temperatur (z. B. 0°) und denselben Druck (z. B. 1 M.), so drücken die Volume von Kohlensäure und Stickstoff das Verhältniss der Aequivalente Kohlenstoff und Stickstoff in der untersuchten Substanz aus.

Zur Controle dieses qualitativen Verfahrens kann man den Stickstoff vermittelst des folgenden Apparates quantitativ bestimmen.

Er besteht in einem Cylinder mit einem Fuss, Fig. 67,

Fig. 67.

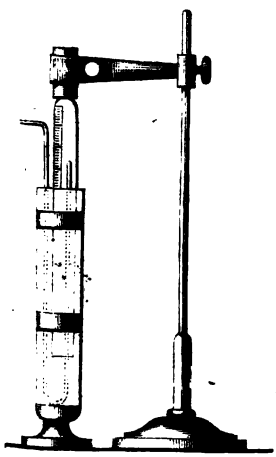
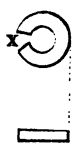


Fig. 68.

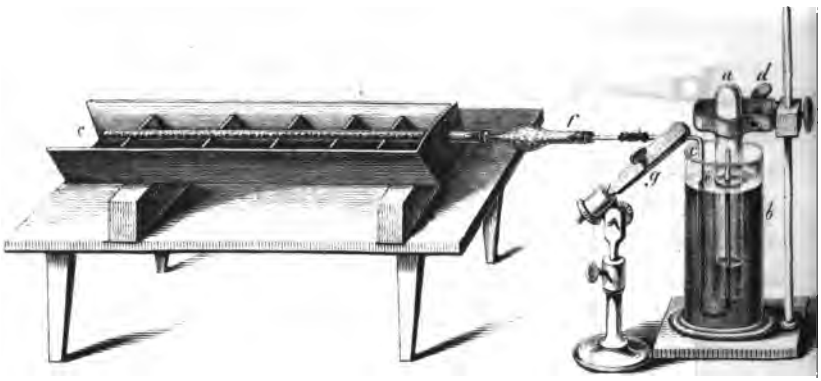


in welchen drei Korkringe, Fig. 68, der eine auf dem Boden, der andere in der Mitte und der dritte etwa zwei Zoll unterhalb des oberen Randes eingekittet sind; sie dienen dazu, eine kleine graduirte Glocke in ihren Bewegungen zu schützen. Die Röhre, durch welche das Gas in die Glocke einströmt, hat zwei senkrechte parallele Schenkel, deren aufsteigender dieselbe Länge wie die Glocke besitzen muss, während der andere ausserhalb der Glocke durch zwei Oeff-

nungen in den Korkringen geht. Die Leitungsröhre wird nun in den Cylinder gebracht, die graduirte Glocke bis auf den Boden aufgesetzt und der Cylinder mit Quecksilber gefüllt. Die Glocke und Leitungsröhre werden beide durch einen Halter in ihrer Stellung so befestigt, dass sie durch das Quecksilber nicht wieder herausgedrückt werden können. Der Arm dieses Halters lässt sich an dem Stabe auf und ab bewegen und kann vermittelst einer Schraube in jeder beliebigen Höhe festgehalten werden. An der Leitungsröhre befestigt man vermittelst eines Kautschukröhrchens eine kurze Röhre; sie hat keinen anderen Zweck, als den Apparat etwas beweglich und weniger zerbrechlich zu machen. Die letztere lässt sich vermittelst eines Korkes mit der Verbrennungsröhre luftdicht verbinden..

Statt der eben beschriebenen Vorrichtung kann man sich auch des Fig. 69 abgebildeten Halters bedienen.

Fig. 69.



Dieselbe Figur zeigt den vollständig zusammengesetzten Apparat.

Die Substanz ist gewogen und auf die bei früheren Operationen beschriebene Weise in die Verbrennungs-

röhre gebracht worden. Ehe man diese Röhre mit glühenden Kohlen umgiebt, versichert man sich, ob alle Verbindungen vollkommen schliessen. Man hebt die Glocke in die Höhe, so dass das Quecksilber inwendig um einen Zoll höher steht, als ausserhalb, und notirt sich seine Stellung; bleibt sie während einer Viertelstunde unverändert, so ist keine Luft an den verschiedenen Verbindungsstellen eingedrungen; man kann sodann die Verbrennung beginnen. Vor derselben wird das Quecksilber in dem Cylinder innerhalb der Glocken mit dem äusseren in's Niveau gebracht, und sowohl das Volumen der in der Glocke befindlichen Luft, als auch ihre Temperatur und der Barometerstand notirt.

Das Gas, was sich während der Verbrennung entwickelt, tritt in die graduirte Glocke und treibt das Quecksilber heraus; indem man aber den hölzernen Arm an dem Stabe aufwärts gleiten lässt, kann man das Quecksilber stets auf seinem ersten Standpunkte erhalten.

Der Gasleitungsröhre muss durch einen zweiten Halter in dem Quecksilber eine feste Stellung gegeben werden; er ist in Fig. 69 mit *g* bezeichnet.

Ist die Verbrennung vollendet, d. h. bemerkt man keine Volumenvermehrung mehr in der Glocke, so entfernt man die Kohlen und lässt den Apparat erkalten. Der Quecksilberstand, der sich beim Erkalten ändert, wird in's Niveau gebracht, die Temperatur und der Barometerstand beobachtet und das erhaltene Gasvolumen gemessen. Man zieht nun, um das wahre Volumen der entwickelten Gase zu haben, von dem ganzen Gasvolumen das Volumen der Luft ab, welches vor der Verbrennung in der Glocke enthalten war, und reducirt es auf 0° und 28″ Barometerstand, vorausgesetzt, dass sich

beide vor und nach dem Versuch nicht geändert haben, in welchem Falle diese Reduction mit jedem besonders vorgenommen werden muss.

Man kennt nun die Summe der Volume des Stickgases und der Kohlensäure von einem bekannten Gewicht der Substanz, man kennt ferner aus der vorhergegangenen Kohlenstoffbestimmung die Menge der Kohlensäure; man berechnet sie auf das nämliche Gewicht in Volumen und zieht dieses, um die Menge des Stickstoffs zu haben, von dem erhaltenen Gasvolumen ab; was übrig bleibt, ist Stickgas, was in Gewicht verwandelt wird. Das Volumen des Stickgases muss zu dem der Kohlensäure in einem einfachen und zwar dem nämlichen Verhältniss stehen, wie in der qualitativen Analyse; weichen beide von einander merklich ab, so ist die Analyse nach der einen oder anderen Methode falsch, sie muss wiederholt werden.

Z. B. 0,100 Grm. Caffeïn liefern, in diesem Apparate verbrannt, bei 0° und 28″ B. 114,06 C. C. Gas. Dieselbe Quantität giebt, auf die gewöhnliche Art verbrannt, 0,181 Grm. Kohlensäure, entsprechend bei 0° und 28″ B. 91,09 C. C.; 0,100 Caffeïn geben also 114,06 — 91,09 = 22,85 C. C. Stickgas, oder 28,86 Proc.

Die Menge der Substanz, welche mit diesem Apparate analysirt werden kann, richtet sich nach dem Rauminhalt der Glocke; man muss für jedes Milligramm Stickstoff und Kohlenstoff zwei Cubikcentimeter Raum in der Glocke rechnen, und ausserdem noch einen Spielraum von 15 — 20 Cubikcentimetern für die Volumensveränderungen vor und nach der Verbrennung lassen. Fasst die Glocke z. B. nur 100 Cubikcentimeter, so lässt sich damit nur das Gas von 60 Milligrm. Caffeïn und nur von 90 bis 100 Milligrm. Morphin messen, vorausgesetzt,

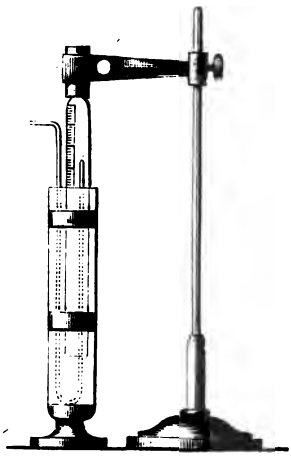
dass vor der Verbrennung 15 C. C. Luft in der Glocke enthalten waren. Gewöhnlich fassen diese Glocken 200 bis 250 C. C.; aber man sieht leicht ein, dass in allen diesen Fällen die Mengen der analysirten Substanzen sehr klein sind, und dass die Fehler der Operation oder der Beobachtung unter allen Umständen auf den erhaltenen Stickstoff einen grossen Einfluss haben, so dass, wenn der Stickstoffgehalt der Substanz an und für sich sehr klein ist, dieser Apparat ganz aufhört, genaue und zuverlässige Resultate zu geben.

Eine Hauptfehlerquelle ist hierbei das Weichwerden der Röhre durch eine zu grosse Hitze bei der Verbrennung, wodurch sie ihre Form verliert, was natürlich auf das Gasvolumen der Glocke Einfluss hat; dies geschieht besonders leicht, wenn der Druck des Quecksilbers in der Glocke nicht mit Sorgfalt regulirt wird. Es ist zweckmässig, den unteren Theil der Röhre zur Hälfte mit einem dünnen Kupferbleche in Form einer Rinne zu umgeben, was man mit einer Lage feinen Kohlenpulvers bedeckt, um das Anschmelzen zu verhüten. Am besten dient hierzu ein Platinblech von der Länge der Röhre und nicht breiter, als nöthig ist, um sie vor dem Biegen zu schützen.

Directe Bestimmung des Stickstoffs. Bei Materien, deren Stickstoffgehalt sehr gering ist, wird die ganze Quantität des bei der Verbrennung gebildeten Stickgases in einer einzigen Operation ausgemittelt. Man bedient sich dazu wieder der Gasglocke, Fig. 70 (s. f. S.), welche man auf folgende Art anwendet. An das verschlossene Ende einer 18 Zoll langen Verbrennungsröhre, Fig. 71 (s. f. S.), bringt man eine Lage von trocknem Kalkhydrat von 2 bis $2^1/_2$ Zoll Länge; das Gewicht desselben muss wenigstens 4 bis 5 Grm. betragen. Auf dieses Kalk-

hydrat füllt man 1 Zoll Kupferoxyd, sodann das Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd; die anderen Abtheilungen, Fig. 71, bezeichnen das Kupferoxyd, was zum Nachspülen des Gemenges dient; auf dieses kommt reines Kupferoxyd, zuletzt Kupferspäne.

Fig. 70.



Die Verbrennungsröhre wird mit einer anderen in der Form einer grossen Röhre mit zwei Kugeln verbunden; die Kugel *a* ist leer, die andere und der daran stossende weitere Theil sind mit trocknem Kalihydrat angefüllt. Durch eine Kautschuk-

Fig. 71.

röhre wird nun diese Vorrichtung, nachdem sie in den Ofen gelegt worden, mit der Gasleitungsröhre und dem Gasometer, Fig. 70, verbunden, und die Verbrennung wie gewöhnlich vorgenommen. Wenn die Absorptionsröhre 12 Zoll lang, die Kugel 1 Zoll und die weitere Röhre 4 Linien im Durchmesser hat, so fasst sie etwa 30mal mehr Kali, als zur Absorption aller gebildeten Kohlensäure erforderlich ist. In die graduirte Röhre tritt demnach nur Stickgas.

Wenn zu Ende der Verbrennung das Kalkhydrat in schwaches Glühen gebracht wird, so verwandelt sich das darin enthaltene Wasser in Dampf und treibt alle Kohlensäure vor sich her in die Absorptionsröhre. Nach dem Erkalten enthält die Verbrennungsröhre nur Wasserdampf,

der sich verdichtet; geringe Spuren von noch vorhandener Kohlensäure werden von dem ätzenden Kalke aufgenommen.

Vor der Verbrennung hatte man in der graduirten Glocke ein bekanntes Volumen Luft; nach derselben hat sich ihr Volumen vergrössert. Diese Zunahme drückt genau die Menge des hinzugekommenen Stickgases aus; sie wird gemessen und nach der Reduction auf 0 und den Normalbarometerstand in Gewicht berechnet.

Dieser Apparat ist mit einem constanten Fehler behaftet, welcher nicht vermieden werden kann; man erhält nämlich stets etwas weniger Stickstoff, was ohne Zweifel daher rührt, dass der Sauerstoff der Luft in der Verbrennungsröhre Antheil an der Verbrennung nimmt. Durch eine Reihe von mit aller Sorgfalt angestellten Analysen stickstoffhaltiger Substanzen von bekannter Zusammensetzung sind die Grenzen dieses Fehlers ausgemittelt worden, und wenn man zu dem erhaltenen Stickstoff Ein Procent hinzurechnet, so drückt die erhaltene Stickstoffmenge genau die Quantität des Stickstoffs in der Substanz aus.

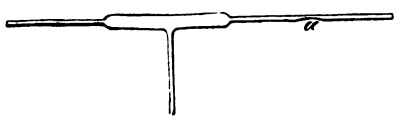
Bei Anwendung des folgenden Apparates fällt der Stickstoffgehalt der Substanz stets etwas zu hoch aus, und zwar beträgt der Ueberschuss von guten Analysen 1 bis $1^1/_2$ C. C. von dem ganzen erhaltenen Volumen; wenn sich Stickstoffoxyd gebildet hat, ist dieser Fehler grösser. Zwei Analysen eines stickstoffhaltigen Körpers, angestellt nach der so eben beschriebenen Methode und mit dem folgenden Apparate, geben, wenn man das Mittel beider nimmt, den Stickstoffgehalt der Substanz mit aller bis jetzt erreichbaren Genauigkeit. Man wählt eine Verbrennungsröhre von 24 Zoll Länge, bringt in diese eine Lage kohlensaures Kupferoxyd von 6 Zoll Länge,

von dem verschlossenen Ende an gerechnet, hinein, füllt auf diese 2 Zoll lang reines Kupferoxyd, sodann das Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd, dann eine Lage reines Kupferoxyd, zuletzt kommt eine Lage Kupferspäne. In Fig. 72 sind diese Lagen angegeben. Die Verbren-

Fig. 72.

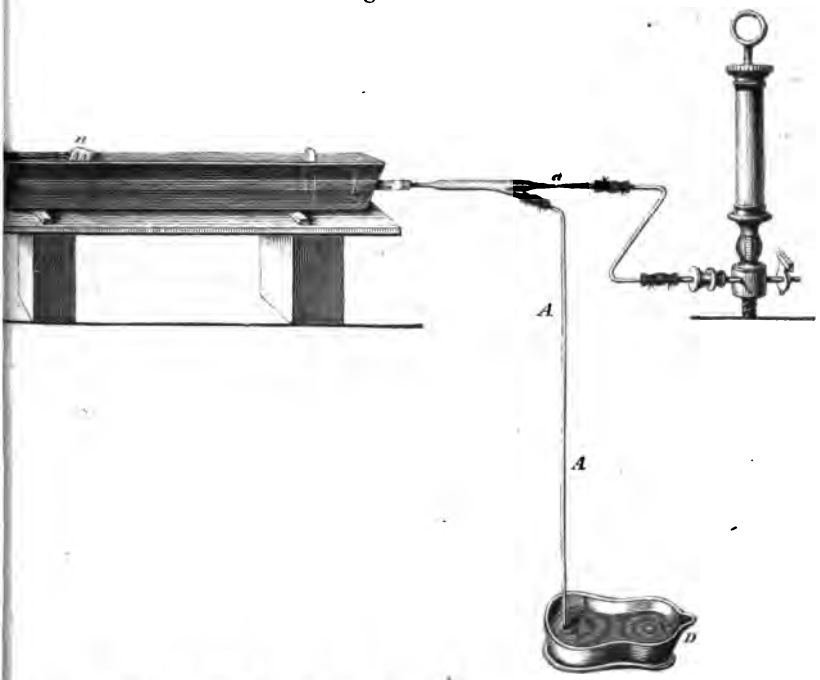
nungsröhre wird mit der dreischenkligen Röhre Fig. 73 vermittelst eines Korkes verbunden, der Kork wird ausserhalb mit geschmolzenem Siegellack überzogen; der eine Schenkel steht mit der Handluftpumpe, Fig 74, der andere mit einer 30 Zoll langen gebogenen Glasröhre *A*, welche in eine kleine Wanne *D* mit Quecksilber taucht, vermittelst Kautschukröhren in Verbindung. Die dreischenklige Röhre, Fig. 73, ist bei *α* etwas ausgezogen. Man macht nun den Apparat luftleer, das Quecksilber steigt bis 27 Zoll; bleibt sein Stand nicht unverändert, so schliesst eine der Verbindungen nicht. Man stellt nun einen Schirm über das reine Kupferoxyd bei *n*, Fig. 72, und umgiebt das kohlensaure Kupferoxyd mit 2 bis 3 glühenden Kohlen; es entwickelt sich sogleich reine Kohlensäure, das Quecksilber fällt, sie tritt aus der Oeffnung der Röhre aus. Man macht zum zweiten Male den Apparat luftleer, fährt mit der Entwickelung der Kohlensäure fort und wiederholt dies 4—5 mal, jedenfalls so oft, bis die Gasblasen, die sich aus

Fig. 73.



der Oeffnung der Röhre A entwickelten, bis auf eine kaum bemerkbare Luftblase verschwinden, wenn sie im

Fig. 74.

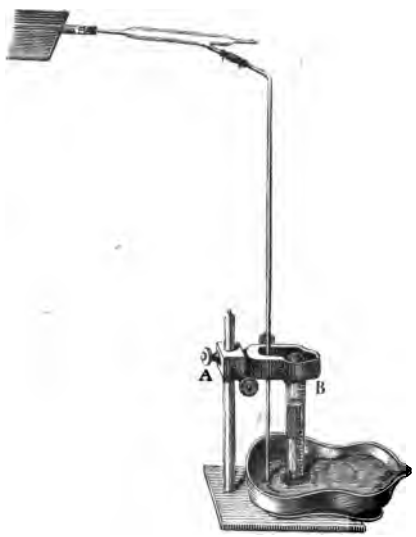


einer kleinen mit Kalilauge angefüllten Glasröhre aufgefangen werden. Alle atmosphärische Luft ist nun aus dem Apparate vollkommen entfernt. Man schmilzt nun den bei α ausgezogenen Theil der dreischenkligen Röhre, Fig. 73, mit einer Spirituslampe ab und entfernt die Sförmige Verbindungsröhre sammt der Luftpumpe; hierauf befestigt man durch den Halter A, Fig. 75 (s. f. S.), über der Oeffnung der Gasleitungsröhre eine graduirte Glasröhre von etwa 100 C. C. Inhalt, halb mit Kalilauge, halb mit Quecksilber gefüllt, und schreitet nun zur Ver-

brennung der Substanz, wie früher angeführt; es entwickelt sich Stickstoff und Kohlensäure, welche letztere von dem Kali absorbirt wird; in der Röhre sammelt sich also nur Stickgas.

Wenn die Verbrennung der Substanz bis *n*, Fig. 72, vorgeschritten, also beendigt ist, so enthält das Gas, was den inneren Raum des Apparates einnimmt, noch eine Quantität Stickstoff, welche in die graduirte Röhre *B*, Fig. 75, geführt werden muss. Die eine Hälfte des kohlensauren Kupferoxyds hat gedient, um die atmosphärische Luft zu entfernen, die andere Hälfte, welche zurückgeblieben, dient nun, um das Gasgemenge in die graduirte Röhre zu treiben. Man umgiebt den hinteren Theil der Verbrennungsröhre mit Kohlen und lässt etwa noch 3—400 Cubikcentimeter Gas sich entwickeln und in die graduirte Röhre treten; die Kohlensäure des kohlensauren Kupferoxyds treibt die Verbrennungsproducte vor sich her in die graduirte Röhre.

Fig. 75.



Nachdem nun in der graduirten Röhre, besonders wenn sie bewegt wird, keine Absorption mehr bemerkbar ist, schliesst man die Glocke mit einer aufgeschlif-

fenen Glasscheibe und trägt sie in ein grosses Gefäss mit Wasser. Quecksilber und Kalilauge treten heraus, ihr Raum wird vom Wasser eingenommen.

Das Gas wird nach Notirung des Barometer- und Thermometerstandes gemessen, der Einfluss der Tension des Wassers auf das Volumen des Gases in Rechnung genommen, auf 0° und 28″ Druck reducirt, und das Stickstoffgas in Gewichten berechnet.

Der beschriebene Apparat lässt sich ebenfalls brauchen zur Verbrennung von Körpern im luftleeren Raume, in der Absicht, um durch die qualitative Analyse des Gasgemenges die relativen Verhältnisse der Kohlensäure und des Stickstoffs zu erfahren, und zwar mit Ausschluss der atmosphärischen Luft, welche den Apparat erfüllt. Hierbei wird, wie sich von selbst versteht, die Anwendung von kohlensaurem Kupferoxyd unterlassen. Man kann sich aber auf die erhaltenen Verhältnisse bei Körpern, welche sehr wenig Stickstoff enthalten, auch wenn mit aller Sorgfalt verfahren ist, nicht mit Sicherheit verlassen.

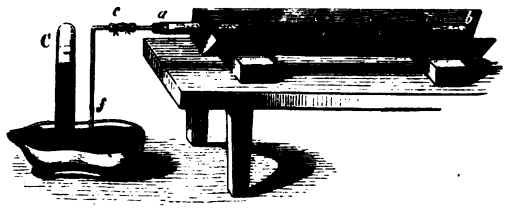
Man hat das ursprüngliche Verfahren von Dumas zur directen Bestimmung des Stickstoffs in der Weise abgeändert, dass die etwas lästige Anwendung der Luftpumpe entbehrt werden kann. An das Ende der etwa 30 Zoll langen Verbrennungsröhre, Fig. 76, bringt man eine 6 Zoll lange Lage von doppelt kohlensaurem Natron *a b*, hierauf Kupferoxyd *c b*, die Mischung der Sub-

Fig. 76.

stanz mit Kupferoxyd *c d*, eine Lage reines, stark ge-

glühtes Kupferoxyd *e d*, und zuletzt Kupferdrehspäne. Melsens*) wendet hierbei 4 — 5′ lange Röhren an, welche etwa in folgender Weise gefüllt werden: 100 C. M. doppelt kohlensaures Natron, 20 C. M. grobes Kupferoxyd, 30 C. M. Mischung der Substanz mit feinem Oxyd, 30 C. M. grobes Oxyd, 20 C. M. metallisches Kupfer. Die Röhre wird zur Herstellung eines oberen Kanals stark aufgeklopft, mit einem Kupferblech umwickelt, wobei nur das hintere Ende, worin sich das doppelt kohlensaure Natron befindet, frei bleibt, und endlich mittelst eines guten Korks *g* eine kurze Gasleitungsröhre *c f* daran befestigt. Man legt hierauf die Röhre in den Verbrennungsofen, Fig. 77, und erhitzt das doppelt kohlensaure

Fig. 77.



Natron allmälig durch behutsames Auflegen glühender Kohlen, wobei man durch einen Schirm die Hitze von dem übrigen Theil der Röhre abhält. Die durch die Wärme aus dem doppelt kohlensauren Natron entbundene Kohlensäure treibt die Luft aus der Röhre; nachdem die Gasentwickelung einige Zeit gedauert, prüft man das austretende Gas auf einen Gehalt an atmosphärischer Luft, indem man etwas davon in einem mit Quecksilber gefüllten Proberöhrchen über der Quecksilberwanne auffängt und Kalilauge zubringt. Sobald die Kalilauge

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 60, S. 115.

sämmtliches Gas absorbirt, bringt man die graduirte Glasglocke vor, welche halb mit Kalilauge, halb mit Quecksilber gefüllt ist, entfernt von dem doppelt kohlensauren Natron die Kohlen und leitet die Verbrennung auf die gewöhnliche Weise. Wenn zuletzt die Verbrennung vollendet ist, entwickelt man durch Erhitzen des noch übrigen doppelt kohlensauren Natrons abermals einen Strom von Kohlensäure, wodurch aller in der Verbrennungsröhre noch enthaltener Stickstoff in die graduirte Glocke übergeführt wird. Es ist deshalb nothwendig, dass nach dem Austreiben der atmosphärischen Luft zu Anfang des Versuchs noch etwa die Hälfte des doppelt kohlensauren Natrons unzersetzt vorhanden ist. Ein sehr gutes Mittel, die vollständige Verbrennung bei diesen Analysen zu bewirken, besteht darin, dass man dem zu dem Mischen verwendeten Kupferoxyd gepulverte arsenige Säure zusetzt, welche beim Erhitzen verdampft und gleich einem Strom Sauerstoffgas alle Kohle verbrennt. An dem vorderen Theil der Röhre sublimirt die arsenige Säure, das Arsen bleibt beim Kupfer.

Wenn man käufliches doppelt kohlensaures Natron anwendet, so muss man vorher prüfen, ob sich beim Glühen desselben kein von Kalilauge nicht absorbirbares Gas entwickelt. Es ist anzurathen, mit allen zu einer derartigen Stickstoffbestimmung zu verwendenden Materialien eine Scheinverbrennung ohne Substanz zu machen, wobei höchstens $^1/_2 - 1^1/_2$ Cubikcentimeter durch Kalilauge nicht absorbirbares Gas erhalten werden dürfen.

Man darf nicht versäumen, bei allen Stickstoffbestimmungen die Genauigkeit der Gewichte, welche man zum Abwägen anwendet, einer scharfen Prüfung zu unterwerfen. Es ist, wie man weiss, gleichgültig für Analysen anderer Art, ob die Gewichte genau sind oder

nicht, vorausgesetzt, dass sie unter einander übereinstimmen; wenn aber der Gramm und die Unterabtheilungen desselben, mit denen man die Substanzen abwägt, unrichtig sind, so hat man bei den Reductionen der Gase auf richtige Gewichte stets nicht unbeträchtliche Differenzen zu gewärtigen.

Methode der Stickstoffbestimmung von Varrentrapp und Will.

Die meisten stickstoffhaltigen organischen Körper entwickeln, wenn man sie mit Kalihydrat glüht, sämmtlichen Stickstoff in der Form von Ammoniak. Der Kohlenstoff der organischen Substanzen verbindet sich hierbei mit dem Sauerstoff des im Kalihydrat enthaltenen Wassers zu Kohlensäure, und der frei werdende Wasserstoff vereinigt sich mit dem Stickstoff der organischen Substanz zu Ammoniak; ist weniger Stickstoff vorhanden, als zur Bindung des sämmtlichen frei werdenden Wasserstoffs erforderlich ist, so tritt der Rest des Wasserstoffs gasförmig auf. Es giebt keine organische Substanz, ausgenommen die salpetersäurehaltigen, welche soviel Stickstoff enthielte, dass der bei der Verbrennung ihres Kohlenstoffs mit Kalihydrat frei werdende Wasserstoff zur Verwandlung sämmtlichen Stickstoffs in Ammoniak unzureichend wäre. In vielen Fällen entsteht beim Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Kalihydrat anfangs Cyankalium, welches indessen in höherer Temperatur, wenn genug Kalihydrat vorhanden ist, gleichfalls sämmtlichen Stickstoff als Ammoniak entwickelt.

Die Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Varrentrapp und Will stützt sich auf die erwähnten Thatsachen; das entbundene Ammoniak wird in

Salzsäure aufgefangen und in Verbindung mit Platinchlorid gewogen.

Die Ausführung der Stickstoffbestimmung nach diesem Verfahren erfordert nur wenige Apparate und giebt sehr scharfe Resultate.

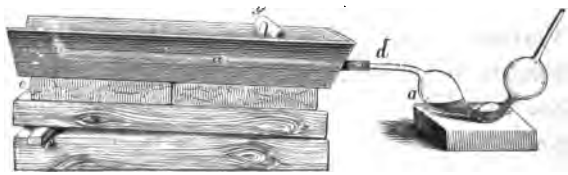
Zur Entwickelung des Ammoniaks wendet man statt des Kalihydrats, welches die Glasröhren leicht zerstören würde, eine Mischung von 1 Thl. Kalihydrat und 3 Thln. kaustischem Kalk, oder noch besser von 1 Thl. Natronhydrat und 2 Thln. kaustischem Kalk, an, welche man leicht dadurch erhält, dass man zu Kali- oder Natronlauge von bekannter Concentration die erforderliche Menge ungelöschten Kalk bringt, die Mischung zuerst in eisernen Gefässen, zuletzt im Tiegel glüht und fein reibt. Diese Mischung schmilzt beim Rothglühen nicht, lässt sich leicht fein pulvern und zieht aus der Luft nur langsam Feuchtigkeit an. Der gepulverte Kalikalk oder Natronkalk wird in verschlossenen Gefässen mit weiter Mündung aufbewahrt. Wenn man bei der Bereitung des Natronkalks käufliches Natronhydrat anwendet, so muss man dieses vorher auf einen Gehalt an Salpetersäure prüfen, weil ein solcher die Analyse ungenau machen würde.

Die Verbrennung der organischen Substanz mit Natronkalk wird in einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre vorgenommen, welche 16 bis 18 Zoll lang und 3 bis 4 Linien weit ist. An das offene Ende der Röhre befestigt man mittelst eines Korks einen Kugelapparat, dessen Form aus Fig. 78 (s. f. S.) ersichtlich ist und der soviel verdünnte Salzsäure (von 1,13 specif. Gew.) enthält, dass die eine Kugel zur Hälfte damit gefüllt werden kann.

Der Natronkalk wird, bevor man ihn mit der organischen Substanz mischt, in einer Porzellanschale über

der Spirituslampe erwärmt, um Feuchtigkeit und Ammo-

Fig. 78.



niak, welche er condensirt haben könnte, zu entfernen. Die gereinigte Verbrennungsröhre füllt man hierauf zur Hälfte mit dem warmen Natronkalk an, lässt ihn in der Röhre erkalten und mischt ihn in einem erwärmten Mischungsmörser mit der genau abgewogenen Menge der fein gepulverten organischen Substanz. Bei stickstoffreichen Substanzen genügen 200 Milligramme, und bei stickstoffarmen hat man selten nöthig, mehr als 400 Milligramme der Substanz anzuwenden. Bei der Mischung mit Natronkalk muss man, ohne zu drücken, nur leicht umrühren und den Mörser wohl getrocknet haben, weil sonst leicht Theile an den Wänden oder an der Pistille hängen bleiben. Nachdem man auf die gewöhnliche Weise die Mischung in die Verbrennungsröhre gebracht hat, spült man den Mörser wiederholt mit etwas Natronkalk aus und füllt endlich die Röhre, bis auf einen Zoll von der Mündung, ganz mit Natronkalk an. Damit bei der Verbrennung die Dämpfe nicht Theilchen des leichten Pulvers mitreissen, schiebt man noch einen lockeren Pfropf von ausgeglühtem Asbest vor, klopft die Röhre auf, um für das entweichende Gas oben einen Kanal zu erhalten, und verbindet hierauf durch einen weichen, gut schliessenden Kork den Salzsäureapparat mit der Röhre.

Die Röhre wird in dem Verbrennungsofen erhitzt. Zuerst umgiebt man den vorderen Theil mit glühenden

Kohlen und rückt, wenn dieser vollkommen glüht, mit dem Schirm allmälig nach hinten, bis man die Substanz erreicht, was sich an dem Auftreten von Salmiaknebeln in der ersten Kugel zu erkennen giebt. Man leitet nun die Verbrennung so, dass ein stetiger, aber langsamer Gasstrom durch den Salzsäureapparat streicht. Gewöhnlich bilden sich gleichzeitig mit dem Ammoniak Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffe, theils gasförmige, wie Sumpfgas, theils flüssige, wie z. B. Benzol, welche letztere sich als eine Oelhaut über der Salzsäure ablagern. Auch wenn die Gasentwickelung ziemlich lebhaft ist, hat man doch kein Entweichen von Ammoniak zu fürchten, während ein plötzliches Zurücksteigen, durch Aufhören der Gasbildung bewirkt, leichter ein Missglücken des Versuchs zur Folge haben kann. Die weissen Nebel, welche man gewöhnlich aus dem Apparate treten sieht, verursachen keinen Fehler in der Bestimmung des Stickstoffs. Der Kork muss während der ganzen Verbrennung so heiss gehalten werden, dass sich an ihm kein Wasser condensirt, weil dieses sonst Ammoniak zurückhalten würde.

Zu Ende der Verbrennung giebt man noch eine recht starke Glühhitze, damit die etwa ausgeschiedene Kohle vollständig verbrenne und die entstandenen Cyanverbindungen zerstört werden. Die anfangs geschwärzte Masse muss zuletzt weiss gebrannt seyn. Wenn die Gasentwickelung aufhört, bricht man die ausgezogene Spitze des Verbrennungsrohrs ab und saugt etwas Luft durch die Röhre, so dass alles noch darin vorhandene Ammoniak von der Salzsäure aufgenommen wird.

Die Ausführung der vorhergehenden Operation gelingt in den meisten Fällen leicht, aber einige Substanzen, wie z. B. Harnstoff, Mellon etc., entwickeln beim Glühen mit Natronkalk reines Ammoniak, welches weder

mit Wasserstoff, noch mit einem anderen Gase vermischt ist. In diesem Falle erfolgt, sobald die Entwickelung etwas nachlässt, ein so schnelles Zurücksteigen der Salzsäure, dass leicht ein Theil derselben in die Verbrennungsröhre gelangt. Um dieses zu verhindern, setzt man derartigen stickstoffhaltigen Substanzen bei der Mischung mit Natronkalk eine kleine Menge Zucker oder Weinsäure zu, die beide leicht rein zu erhalten sind und eine hinreichende Verdünnung des Ammoniakgases bewirken.

Auch in flüssigen Körpern lässt sich der Stickstoffgehalt auf die vorhergehende Weise ermitteln; man verfährt mit ihnen, wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd ausführlich beschrieben wurde.

Es handelt sich nun um die Bestimmung des in der Salzsäure aufgefangenen Ammoniaks. Man entleert den Kugelapparat durch die Spitze in eine kleine Porzellanschale und spült den Apparat durch wiederholtes Einspritzen von Wasser vollkommen aus, bis dieses keine saure Reaction mehr annimmt. Die Flüssigkeit versetzt man mit überschüssigem Platinchlorid und verdampft in einem vor Staub geschützten Wasserbade zur Trockne. Haben sich bei der Verbrennung mit Natronkalk flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet, so trennt man am besten die wässerige Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Oel durch Filtration, wobei das Papier vorher angefeuchtet wird. Wenn das Platinchlorid nicht vollkommen rein ist, so können zweierlei Fehler entstehen. Enthält das Platinchlorid nämlich Ammoniak oder Kali, so addirt sich dieses zu dem durch die Verbrennung mit Natronkalk erhaltenen, wodurch ein zu grosser Stickstoffgehalt gefunden wird; enthält das Platinchlorid dagegen freie Salpetersäure, so wird beim Abdampfen mit der Salzsäure Chlor entbunden, welches einen Theil des Ammo-

niaks zerstört und dadurch zu Verlusten Veranlassung giebt. Um diese Fehler zu vermeiden, muss man den durch Glühen von Platinsalmiak dargestellten Platinschwamm mit verdünnter Salzsäure ausziehen, ihn hierauf in Königswasser lösen und unter Zusatz von Salzsäure so oft abdampfen, als man dabei noch einen Geruch nach Chlor bemerkt.

Der trockne Rückstand in dem Porzellanschälchen wird hierauf mit einer Mischung von 2 Volumen starkem Alkohol und 1 Volumen Aether übergossen, worin sich das überschüssige Platinchlorid löst, während der Platinsalmiak zurückbleibt. Färbt sich der Aether-Weingeist nicht deutlich gelb, so hatte man nicht genug Platinchlorid zugesetzt; in diesem Falle verdunstet man die Flüssigkeit wieder, versetzt den Rückstand mit wenig Wasser, fügt von Neuem Platinchlorid zu und dampft abermals zur Trockne.

Der ungelöst bleibende Platinsalmiak wird auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter gebracht und mit Aetherweingeist so lange ausgewaschen, als dieser noch eine saure Reaction annimmt. Man trocknet den Platinsalmiak mit dem Filter im Wasserbade bei 100° wägt hierauf und zieht von dem Gewicht das des getrockneten Filters ab. 100 Gew.-Thle. Platinsalmiak enthalten 6,279 Thle. Stickstoff.

Man kann ausserdem den Platinsalmiak glühen und aus dem Gewicht des zurückbleibenden Platins die Menge des Stickstoffs berechnen. Zu diesem Zweck legt man den in das Filter eingewickelten Platinsalmiak in einen gewogenen Porzellan- oder Platintiegel und erhitzt langsam zum Glühen. Die hierbei entweichenden Salmiak- und Chlordämpfe reissen leicht etwas Platin mit, besonders wenn man zu rasch erhitzt; das den Platinsalmiak

einschliessende Papier verhindert indess das Verstauben. Man erhitzt zuletzt so lange bei schief gestelltem Tiegel, bis das Filter vollständig eingeäschert ist, und wägt das zurückbleibende Platin. 1 Aeq. Platin (98,56) entspricht 1 Aeq. Stickstoff (14), oder auf 100 Thle. Platin kommen 14,204 Th. Stickstoff.

Die aus dem Platinsalmiak und dem metallischen Platin berechneten Stickstoffmengen müssen bei richtiger Bestimmung übereinkommen. Die eine dieser Wägungen kann man daher auch unterlassen; will man, um eine Controle zu erhalten, beide ausführen, so verfährt man am besten in der Weise, dass man zuerst einen ausgeglühten Platin- oder Porzellantiegel für sich wägt, hierauf das kleine Filter hineinbringt, bei 100° in dem Tiegel trocknet und das Gewicht beider zusammen bestimmt. Nachdem man später den Platinsalmiak auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen hat, trocknet man wieder bei 100° in demselben Tiegel und erfährt durch die Gewichtszunahme die Menge des Platinsalmiaks. Endlich glüht man den Tiegel und kann durch Wägen und Vergleichen mit dem anfänglichen Gewicht des Tiegels leicht die Menge des Platins erhalten.

Es ist erwähnt worden, dass nicht alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen beim Glühen mit Natronkalk sämmtlichen Stickstoff in der Form von Ammoniak entwickeln. Die Verbindungen der Salpetersäure mit organischen Körpern, sowie überhaupt alle Körper, welche Oxyde des Stickstoffs enthalten (die Nitroverbindungen), geben beim Glühen mit Kalihydrat zwar auch Ammoniak, aber nur ein Theil ihres Stickstoffgehalts wird, wie Varrentrapp und Will durch viele Versuche gezeigt haben, in dieser Form erhalten, so dass die Bestimmung des Stickstoffs nach der vorhergehen-

den Methode bei allen derartigen Verbindungen unzulässig ist.

Andere stickstoffhaltige organische Verbindungen geben beim Glühen mit Natronkalk kein Ammoniak, sondern sauerstofffreie organische Basen, die in ihren Eigenschaften dem Ammoniak nahe kommen. So giebt z. B. Indigblau beim Erhitzen mit Kalihydrat Anilin ($C_{12}H_7N$), und verschiedene nicht flüchtige organische Basen, wenn man sie mit Kalihydrat oder Natronkalk erhitzt, liefern flüchtige organische Basen, wie z. B. Narcotin, Morphin, Chinin, Cinchonin. Viele sauerstofffreie organische Basen, wie Anilin, Chinolin u. s. w., lassen sich in Dampfform über glühenden Natronkalk leiten, ohne zersetzt zu werden, oder sie verwandeln wenigstens nicht sämmtlichen Stickstoff in Ammoniak.

Alle diese flüchtigen organischen Basen verbinden sich indessen mit Platinchlorid zu einem dem Platinsalmiak entsprechend zusammengesetzten Salz, welches stets auf 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Stickstoff enthält. Verfährt man daher mit denjenigen Substanzen, welche solche organische Basen liefern, wie gewöhnlich bei der Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will, und wägt nur das erhaltene Platin, so braucht man sich nicht weiter zu bekümmern, welche organische Base bei der Zersetzung entstand, sondern hat nur auf 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Stickstoff zu berechnen. Da übrigens die Platindoppelsalze einiger dieser flüchtigen organischen Basen in Alkohol leichter löslich sind, als der Platinsalmiak, so wendet man statt des gewöhnlichen Aetherweingeistes zum Auswaschen des Platinsalzes Aether an, welcher nur mit wenigen Tropfen Alkohol versetzt ist. (Hofmann.)

Man hat verschiedene Abänderungen der Methode der Stickstoffbestimmung von Varrentrapp und Will

in Vorschlag gebracht, welche indessen grossentheils nicht als Verbesserungen angesehen werden können. So hat man für den Kugelapparat zur Aufsammlung des Ammoniaks andere Formen ausgedacht, welche an Zweckmässigkeit und Einfachheit den Fig. 78 abgebildeten nicht erreichen. Statt der Salzsäure sind andere Flüssigkeiten zur Aufnahme des Ammoniaks angewendet worden (z. B. alkoholische Weinsäurelösung), ohne dass jedoch nachgewiesen wurde, dass damit richtige Resultate erhalten werden.

Folgendes von Péligot*) beschriebene Verfahren möchte indessen in allen den Fällen mit Vortheil anzuwenden seyn, in welchen es sich weniger um möglichst grosse Genauigkeit, als um schnelle Ausführung handelt, insbesondere daher in der Technik.

Die Verbrennung mit Natronkalk wird in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, das frei werdende Ammoniak aber in einem gemessenen Volumen verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt aufgefangen. Péligot nimmt auf 1 Liter Wasser 61,25 Grm. Schwefelsäurehydrat.

Mit der gleichen Menge dieser verdünnten Säure wird eine Auflösung von Kalk in Zuckerwasser titrirt, indem man erstere mit Lackmustinctur röthet und so lange tropfenweise die Kalklösung zusetzt, bis die rothe Farbe in blau eben übergegangen ist. Die Kalklösung wird hierbei aus einem graduirten Tropfglase ausgegossen und die zur Neutralisation verbrauchte Menge angemerkt. Verfährt man in gleicher Weise mit der Schwefelsäure, in welcher man das Ammoniak aufgefangen hat, so wird weniger Kalklösung zur Neutralisation erforderlich seyn und man erfährt hierdurch, wieviel Schwefel-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. T. XI, p. 334.

säure durch das Ammoniak neutralisirt wurde; und zwar entspricht der Differenz eine der Menge des Kalks äquivalente Menge von Ammoniak.

Man muss daher folgende drei Werthe kennen:

1) Die Gewichtsmenge von Ammoniak, welche 1 Volumen Schwefelsäure sättigt, was aus dem specifischen Gewicht der Schwefelsäure bekannt ist (a).
2) Die Anzahl der Raumtheile der Kalklösung, welche das gleiche Volumen Schwefelsäure neutralisirt (b).
3) Die Anzahl der Raumtheile der Kalklösung, welche dasselbe Volumen Schwefelsäure nach der Absorption des Ammoniaks zur Sättigung erfordert (c).

Man hat hiernach die Gewichtsmenge des von der Schwefelsäure aufgenommenen Ammoniaks:

$$x = \frac{b - c}{b} \times a.$$

Bestimmung des Chlors in organischen Verbindungen.

Die organischen Basen verbinden sich mit Chlorwasserstoffsäure zu Salzen, in welchen, wie in den Chlormetallen, das Chlor durch Silberoxydlösung gefällt und als Chlorsilber gewogen werden kann. Häufig kommt aber in organischen Verbindungen das Chlor in einer Form vor, in welcher es mit Silberoxydlösung nicht ausgefällt wird, und erst nach Zerstörung der organischen Verbindung kann man in diesen Fällen das Chlor, mit Silber verbunden, in wägbarer Form erhalten.

Derartige chlorhaltige organische Verbindungen verbrennt man, gemengt mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde, wobei das Chlor sich mit dem Alkalimetall vereinigt. Am einfachsten wendet man hierzu Aetzkalk

(gebrannten Marmor) an, den man vorher auf einen Gehalt an Chlor geprüft hat. Ist der Kalk nicht ganz frei von Chlor, so löscht man ihn, entfernt das Chlorcalcium durch Auswaschen mit Wasser und verwandelt das rückbleibende Kalkhydrat durch Glühen wieder in Aetzkalk.

Die abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz wird mit dem gepulverten Aetzkalk im Mörser innig gemengt, die Mischung in eine $1 - 1^1/_2$ Fuss lange Verbrennungsröhre eingefüllt, der Mörser hierauf mit etwas Aetzkalk ausgespült, welchen man gleichfalls in in die Röhre bringt, worauf letztere endlich mit Aetzkalk völlig angefüllt wird. Die Röhre erhitzt man in einem Verbrennungsofen zwischen glühenden Kohlen, wobei man, wie bei der Kohlenstoffbestimmung, vorn anfängt und allmälig mit glühenden Kohlen bis an's Ende der Röhre rückt.

Flüchtige Flüssigkeiten bringt man in Glaskügelchen in die Röhre und verfährt mit ihnen wie bei der gewöhnlichen Verbrennung.

Nach Beendigung der Verbrennung lässt man die Röhre erkalten, schüttelt den Inhalt in ein Becherglas mit Wasser, löst das in der Röhre hängen gebliebene in verdünnter Salpetersäure auf und bringt die Flüssigkeit zu dem übrigen, worauf man sämmtlichen Kalk durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme in Lösung überführt. Die Lösung filtrirt man, wenn es nöthig ist, und fällt das Chlor durch Zusatz von Silberlösung. Das niederfallende Chlorsilber wird wie gewöhnlich abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Ein Brom- oder Jodgehalt in organischen Substanzen lässt sich in gleicher Weise bestimmen.

Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.

Die Schwefelsäure vereinigt sich mit den organischen Körpern zuweilen in der Weise, dass sie ihre Reactionen beibehält; in vielen anderen Fällen dagegen lässt sie sich von dem organischen Stoff nur dadurch trennen, dass man denselben zerstört. Andere organische Stoffe enthalten Schwefel, in der Form von Schwefelcyan oder in einer Weise mit dem organischen Stoff verbunden, dass er durch Salpetersäure nicht zu Schwefelsäure oxydirt werden kann.

Um in diesen Fällen den Schwefelgehalt der organischen Substanzen zu bestimmen, zerstört man dieselben durch Schmelzen mit Kalihydrat, dem man zur vollständigen Verbrennung und Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure etwas Salpeter zusetzt.

In einer geräumigen Silberschale bringt man einige Stücke Kalihydrat nebst etwas Salpeter (etwa $^1/_8$ vom angewandten Kali), schmilzt beide unter Zusatz von ein paar Tropfen Wasser zusammen, bringt nach dem Erkalten die abgewogene Menge der fein gepulverten Substanz hinzu und erhitzt über der Spirituslampe, bis Schmelzung eintritt. Man kann nun durch Umrühren mit dem Platinspatel die Substanz vertheilen, und indem man allmälig stärker erhitzt, doch so, dass kein Spritzen stattfindet, gelingt es leicht, die meistens anfangs durch ausgeschiedene Kohle geschwärzte Masse farblos zu erhalten. Sollte dies nicht bald geschehen, so fügt man noch etwas gepulverten Salpeter nach und nach in kleinen Portionen zu. Die farblos gewordene Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer Masse, die man mit Wasser übergiesst und durch Erwärmen darin völlig löst. Die Lösung

wird in ein Becherglas gegossen, die Silberschale mit Wasser mehrmals ausgespült und die vereinigten Flüssigkeiten mit Salzsäure übersättigt. Da hierbei ein bedeutendes Aufbrausen stattfindet, so muss das Becherglas mit einer Glasplatte bedeckt gehalten werden. Durch Zusatz von Chlorbarium fällt schwefelsaurer Baryt nieder, den man 12 Stunden lang in der Flüssigkeit an einem warmen Orte stehen lässt, worauf man ihn auf dem Filter auswäscht, trocknet und glüht. Aus dem Gewicht des schwefelsauren Baryts berechnet man leicht die Menge des Schwefels. Man darf nie versäumen, den schwefelsauren Baryt nach dem Wägen auf einen Gehalt an Aetzbaryt zu prüfen. Der schwefelsaure Baryt, wenn er aus salpetersäurehaltigen Flüssigkeiten gefällt wird, hält bekanntlich hartnäckig salpetersauren Baryt zurück, welcher letztere sich beim Glühen in Aetzbaryt verwandelt. Den geglühten schwefelsauren Baryt übergiesst man daher mit verdünnter Salzsäure und prüft das Filtrat durch Zusatz von Schwefelsäure auf einen Gehalt an Baryt. Ist solcher vorhanden, so muss der schwefelsaure Baryt mit Salzsäure vollständig ausgewaschen, nochmals geglüht und gewogen werden. Uebrigens kann man die Beimengung von salpetersaurem Baryt stets vermeiden, wenn man möglichst wenig Salpeter anwendet und ferner den schwefelsauren Baryt recht sorgfältig mit kochendem Wasser auswäscht.

Es versteht sich von selbst, dass sowohl Aetzkali als Salpeter völlig frei von Schwefel seyn müssen. Nachdem man daher beide zusammengeschmolzen hat, prüft man sie nach dem Auflösen eines Theils in Wasser durch Chlorbarium. Das Aetzkali erhält man leicht frei von Schwefel, wenn man gewöhnliches Kalihydrat mit Spiritus übergiesst. Es bilden sich in diesem Falle zwei

Schichten in der Flüssigkeit; die obere, eine alkoholische Lösung von Kalihydrat, wird in einer Silberschale eingedampft und das zurückbleibende Kalihydrat geschmolzen.

Um in flüchtigen organischen Verbindungen den Schwefelgehalt zu bestimmen, verbrennt man dieselben mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Salpeter in einer Glasröhre. An das Ende der Verbrennungsröhre bringt man ein Gemisch von trocknem kohlensauren Natron und Salpeter, hierauf in geöffneten Glaskügelchen die abgewogene Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit — feste flüchtige Körper bringt man in Glasschiffchen ein — und füllt hierauf die Röhre mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und wenig Salpeter an. Man erhitzt den vorderen Theil zum Glühen und bewirkt hierauf durch gelindes Erwärmen der Glaskügelchen die allmälige Verdampfung der Flüssigkeit, wobei der hintere Theil der Röhre so weit erhitzt wird, dass keine Flüssigkeit sich daselbst condensiren kann. Zuletzt wird auch das Ende der Röhre zum Glühen gebracht, wobei der entweichende Sauerstoff, etwa abgeschiedene Kohle, vollständig verbrennt. Nach dem Erkalten der Röhre wird ihr Inhalt in Wasser gelöst, mit Salzsäure neutralisirt und mit Chlorbarium gefällt, wobei die im Vorhergehenden beschriebenen Vorsichtsmassregeln zu beobachten sind.

Controlen für organische Analysen.

Nachdem nun in dem Vorhergehenden alle Vorsichtsmassregeln beschrieben worden sind, welche die Erreichung eines guten Resultates verbürgen, sind noch einige Verfahrungsweisen zu berühren, welche als Controlen für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen zuweilen in Anwendung kommen.

Bei Körpern, deren Atomgewicht klein ist, in welchen also die Anzahl der Atome der Elemente in einem sehr einfachen Verhältnisse zu einander steht, hat man keine weitere Controle, als die genaue Bestimmung des Atomgewichts, nöthig. Ganz anders verhält es sich aber bei Körpern, deren Atomgewicht beträchtlich ist; bei diesen beträgt zuweilen eine schwache Differenz in den Atomgewichtsbestimmungen mehr als $^1/_2$ Aeq. Kohlenstoff, und oft mehr als 1 Aeq. Wasserstoff; bei dieser Art von Körpern sind die folgenden Hülfsmittel nicht zu vernachlässigen.

Controle für den Kohlenstoff. Wenn sich der Körper mit einer stickstoffhaltigen Materie verbinden lässt, z. B. mit Ammoniak oder mit Salpetersäure, so giebt die Verbrennung dieser Verbindungen, in welcher die Quantität der stickstoffhaltigen Materie bekannt ist, durch das erhaltene Verhältniss des Stickgases zur Kohlensäure, eine scharfe Controle für den Kohlenstoff. Die Volume der beiden Gase müssen sich verhalten, wie die Aequivalente des Stickstoffs und des Kohlenstoffs.

Controle für den Wasserstoffgehalt. Bei den organischen Basen lässt sich der Wasserstoffgehalt derselben controliren, wenn man ihre Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure verbrennt; da die Salzsäure bei der Vereinigung mit diesen Basen keine Zersetzung erleidet, so muss das erhaltene Wasser, auf das Gewicht der Substanz berechnet, stets um 1 Aequivalent, nämlich um den Wasserstoffgehalt der Salzsäure, grösser seyn. Dasselbe gilt für Säuren, die sich mit Ammoniak verbinden lassen und deren Ammoniakverbindung man der Verbrennung unterwirft. Bei Körpern, wie Talgsäure, Oelsäure und ähnlichen, bleibt stets eine Unsicherheit in der Wasserstoffbestimmung; man muss hier diejenige Anzahl

der Atome wählen, welche am genauesten mit dem Minimum des erhaltenen Wasserstoffs stimmt. Das sicherste Mittel, sich hier Gewissheit zu verschaffen, liegt in der Zerlegung des Körpers in mehrere neue, und in der Analyse der Producte, die daraus hervorgehen. Der Wasserstoffgehalt der Producte muss in einer bestimmten, nachweisbaren Beziehung zu dem Wasserstoffgehalt des Körpers stehen, aus denen sie hervorgegangen sind. Lässt sich diese Beziehung nicht nachweisen, so bleibt die Ungewissheit.

Bestimmung der Anzahl der Atome der Elemente in einer organischen Verbindung.

Die bis jetzt beschriebenen Verfahrungsweisen geben die Zusammensetzung der analysirten Materien in einem bekannten Gewicht derselben, über die Anzahl der Atome der Elemente der Verbindung liefern sie hingegen keinen Aufschluss. Ueber die relative Anzahl derselben kann man sich allerdings nicht täuschen, wenn es gelingt, den Körper in Producte von bekannter Zusammensetzung zu zerlegen; aber dies ist bis jetzt nur bei wenigen in Anwendung gebracht worden, und die Ausmittelung des Gewichtsverhältnisses, in welchem sich der Körper mit dem bekannten Atomgewicht eines andern verbindet, bleibt immer das wichtigste Hülfsmittel zur Erforschung der wahren Zusammensetzung und zur Controle der durch die Analyse gefundenen Zahlen.

Ist der Körper eine Säure, so bestimmt man das Atomgewicht durch die Analyse von einem ihrer Salze; am besten dient dazu ihre Verbindung mit Silber, Bleioxyd oder Baryt. Silbersalze sind, wenn sie sich dar-

stellen lassen, allen anderen vorzuziehen; sie sind immer wasserfrei und hinterlassen nach dem Glühen reines metallisches Silber, aus welchem sich das Atomgewicht leicht berechnen lässt. Manche Silbersalze verpuffen beim Erhitzen; diese muss man durch Verwandlung des Silberoxyds in Chlorsilber analysiren. Man hat Befeuchtung des trocknen Salzes mit Terpentinöl und Anzünden desselben empfohlen, um das Verpuffen zu verhindern; allein kleesaures, fumarsaures und andere Silbersalze verpuffen demungeachtet; es entspricht jedenfalls nur in sehr wenigen Fällen seinem Zweck.

Berzelius analysirte die Bleiverbindungen auf eine sehr bequeme und expeditive Weise. Er legte sie in ein Porzellanschälchen, erhitzte sie rasch nahe am Rande, wo sich die Verbindung meistens entzündet und fortglimmt, bis dass man zuletzt nichts darauf hat, als ein Gemenge von Bleioxyd mit Metall. Nachdem man sein Gewicht genommen, wird es mit Essigsäure befeuchtet, sodann mit Wasser, zu Ende mit Weingeist durch Decantiren ausgewaschen und wieder getrocknet. Der Verlust ist Bleioxyd, die Gewichtszunahme des Schälchens metallisches Blei.

Bei der Darstellung der Verbindungen mit Bleioxyd hat man ganz besondere Rücksicht auf die Eigenschaft unlöslicher Bleisalze, sich mit sonst löslichen Salzen zu verbinden, welche in der Flüssigkeit enthalten seyn können und die mit niederfallen, zu nehmen.

Bildet eine Säure eine saure und eine neutrale, oder eine neutrale und basische Verbindungen, so geben die Analysen derselben neue Anhaltpunkte zur Feststellung des wahren Atomgewichts; doch Alles, was hierüber gesagt werden könnte, versteht sich bei der Bekanntschaft mit der allgemeinen chemischen Analyse von selbst.

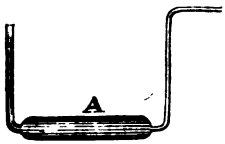
Barytverbindungen eignen sich sehr gut; bei Körpern mit hohem Atomgewicht geben Kalksalze leicht zu bemerkbaren Irrthümern Veranlassung.

Die Verbrennung der Säure für sich und eines ihrer wasserfreien Salze entscheidet über ihren Wassergehalt und über die Quantität ihres Hydratwassers.

Bestimmung des Krystallwassers der Salze ist für die organische Analyse von Wichtigkeit; wo es nur immer geschehen kann, darf man sie nicht vernachlässigen.

Die Sättigungscapacität der organischen Basen bestimmt man mit Hülfe des Fig. 79 abgebildeten Apparates. In den weiteren Theil *A* legt man die organische Basis, und leitet, nachdem ihr Gewicht im trocknen Zustande bekannt ist, trocknes salzsaures Gas darüber hin. Sie verbinden sich leicht, schnell und unter Erwärmung damit; manche schmelzen hierbei, andere bleiben porös; jedenfalls bleibt der Verbindung eine gewisse Quantität Salzsäure, welche nicht zu ihrer Zusammensetzung gehört; sie muss entfernt werden. Für diesen Zweck verfährt man ganz so, wie wenn man die Verbindung austrocknen wollte; der Apparat wird mit siedendem Wasser umgeben und so lange getrocknete Luft hindurchströmen lassen, bis sich sein Gewicht nicht mehr ändert. Die Gewichtszunahme des Apparates ist die mit der Basis in Verbindung getretene Salzsäure.

Fig. 79.



Hält man es für nöthig, sich Gewissheit zu verschaffen, ob bei der Verbindung der Base mit der Säure nicht eine gewisse Portion Wasser hinweggegangen ist, wodurch nach diesem Verfahren das Gewicht der Salzsäure zu klein ausfällt, so muss ein bekanntes Gewicht

des Salzes in Wasser gelöst und die Salzsäure als Chlorsilber bestimmt werden.

Genauer lässt sich in vielen Fällen das Aequivalent der organischen Basen durch die Analyse der Doppelverbindungen ermitteln, welche die salzsauren Salze der Basen mit Platinchlorid oder Goldchlorid bilden. Diese Verbindungen enthalten auf 1 Aeq. Platin oder Gold 1 Aeq. der Base, verbunden mit 1 Aeq. Salzsäure und 2 Aeq. Chlor im Platin, oder 3 Aeq. Chlor im Goldsalz. Die Menge des Platins oder Goldes lässt sich durch Verbrennung einer abgewogenen Menge des Doppelsalzes im Porzellantiegel leicht ermitteln.

Manche organische Körper vereinigen sich, ohne gerade Säuren zu seyn, mit Bleioxyd; durch die Aufnahme desselben wird zuweilen eine gewisse Portion Wasser abgeschieden, was diese Substanzen durch Wärme allein nicht abgeben; jedenfalls erfährt man durch die Analyse dieser Verbindungen und der der reinen Substanz Alles, was man in Beziehung auf die Anzahl der Atome der Elemente erfahren will.

Andere Substanzen gehen weder mit Säuren noch mit Metalloxyden Verbindungen ein; sie vereinigen sich aber im krystallisirten Zustande mit Wasser, dessen Bestimmung alsdann mit äusserster Sorgfalt vorgenommen werden muss. Man berechnet daraus mit derselben Sicherheit das einfache, halbe, doppelte etc. Atomgewicht der Substanz; dies hängt natürlich von der Anzahl der Atome des Wassers ab, das die Substanz aufnimmt.

Beispiele. Zusammensetzung der Cholalsäure. — Bestimmung des Aequivalents der Säure.

I. 0,5235 Grm. cholalsaurer Baryt gaben 0,1270 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,5800 Grm. cholalsaurer Baryt gaben 0,1210 Grm. kohlensauren Baryt.

Das Aequivalent des schwefelsauren Baryts ist 116,5; man erhält mithin aus I. das Aequivalent (x) des cholalsauren Baryts durch die Proportion:

$$0{,}1270 : 116{,}5 = 0{,}5235 : x = 480{,}2 \quad \text{I.}$$

Aus der zweiten Bestimmung ergiebt sich das Aequivalent des cholalsauren Baryts nach der Proportion, worin 98,5 das Aequivalent des kohlensauren Baryts:

$$0{,}1210 : 98{,}5 = 0{,}5800 : x = 472{,}2 \quad \text{II.}$$

Das arithmetische Mittel der beiden Aequivalente ist 476,2.

III. 0,3361 Grm. desselben Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,7425 Grm. Kohlensäure, mithin 220,9 Proc. Kohlensäure oder 60,24 Proc. Kohlenstoff.

IV. 0,3410 Grm. gaben 0,7505 Grm. Kohlensäure oder 220,1 Proc. Kohlensäure, entsprechend 60,02 Proc. Kohlenstoff.

100 Thle. des Barytsalzes geben daher im Mittel
220,5 Thle. Kohlensäure oder
60,13 Thle. Kohlenstoff.

0,3361 Grm. des Barytsalzes geben ferner 0,2500 Gr. Wasser
0,3410 „ „ „ „ „ 0,2530 „ „

0,6771 0,5030

100 Thle. cholalsaurer Baryt enthalten hiernach 8,25 Thle. Wasserstoff.

Stellt man diese Resultate zusammen und nimmt man das, was an 100 fehlt, für Sauerstoff an, so erhält man folgende procentische Zusammensetzung des cholalsauren Baryts:

Kohlenstoff . .	60,13
Wasserstoff . .	8,25
Baryt	16,07
Sauerstoff . .	15,55
	100,00

Um nun die chemische Formel, d. h. die Anzahl der in einem Aequivalent der Säure enthaltenen Elementaräquivalente zu finden, berechnet man, wieviel von diesen Elementen in einem Aequivalente des Salzes enthalten ist.

In dem angeführten Beispiel ist das gefundene Aequivalent des Barytsalzes 476,2; man hat daher in einem Aequivalent des Salzes:

60,13 × 4,762 =	286,3	Gewichtstheile	Kohlenstoff,
8,25 × 4,762 =	39,3	„	Wasserstoff,
16,07 × 4,762 =	76,5	„	Baryt,
15,55 × 4,762 =	74,1	„	Sauerstoff.
	476,2		

In einem Aequivalent cholalsaurem Baryt sind 286,3 Gewichtstheile Kohlenstoff enthalten; dividirt man diese Zahl mit dem Gewicht von 1 Aeq. Kohlenstoff, so erhält man die Anzahl der Aequivalente Kohlenstoff u. s. w.

286,3 : 6 = 47,7 Aeq. Kohlenstoff, statt dessen 48 Aeq. Kohlenstoff.

39,3 : 1 = 39,3 Aeq. Wasserstoff, statt dessen 39 Aeq. Wasserstoff.

76,5 : 76,5 = 1 Aeq. Baryt.

74,1 : 8 = 9,3 Aeq. Sauerstoff, statt dessen 9 Aeq. Sauerstoff.

Die chemische Formel des cholalsauren Baryts ist mithin: $C_{48}H_{39}O_9$, BaO.

Die Vergleichung der procentischen Zusammensetzung, welche die Formel giebt, mit den Zahlen, welche durch die Analyse erhalten wurden, zeigt nun, wie weit das Resultat des Versuchs sich der theoretischen Zusammensetzung nähert.

				Berechnet.	Gefunden im Mittel.
48	Aeq.	Kohlenstoff	= 288	60,57	60,13
39	„	Wasserstoff	= 39	8,20	8,25
9	„	Sauerstoff	= 72	15,14	15,55
1	„	Baryt	= 76,5	16,09	16,07
			475,5	100,00	100,00

Der gewöhnliche Gang der Berechnung der Anzahl der Elementaräquivalente in einem analylisirten organischen Körper ist bei allen ganz so, wie in dem angeführten Beispiele auseinândergesetzt wurde. Die Formel, zu der man gelangt, ist der nächste Ausdruck der durch den Versuch gefundenen Zahlen.

Bei der Berechnung und Controle der Analyse einer organischen Base wird das Atomgewicht durch die Quantität Säure bestimmt, mit welcher die Basis eine constante Verbindung bildet; sonst wird genau nach der beschriebenen Weise verfahren.

Die Anzahl der organischen Substanzen, welche mit keiner andern von bekanntem Atomgewicht Verbindungen eingehen, deren Zusammensetzung sich also nicht controliren lässt, ist ausserordentlich klein; bei diesen muss man sich begnügen, das Atomenverhältniss ihrer Bestandtheile aufzusuchen und in der einfachsten Form auszudrücken.

Den Mannit rechnete man früher zu diesen Stoffen, da man keine Verbindungen desselben kannte.

0,3945 Grm. Mannit lieferten 0,5720 Grm. Kohlensäure und 0,2745 Grm. Wasser. Dies giebt für die Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	39,56
Wasserstoff	7,73
Sauerstoff	52,71
	100,00

Dividirt man die procentischen Gehalte von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff durch die betreffenden Aequivalentgewichte dieser Stoffe, so drücken die Quotienten die Anzahl der Aequivalente von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aus, welche in 100 Theilen der Verbindung enthalten sind. Da nun das Aequivalent des Mannits unbekannt ist, so lässt sich nur das Verhältniss der elementaren Atome ausfindig machen, und wenn nicht anderweitige Beobachtungen die absolute Anzahl derselben feststellen, so hat man nur dieses Verhältniss durch die einfachsten Zahlen auszudrücken. In obigem Beispiel ist hiernach:

$\frac{39,56}{6} = 6,59$ Aeq. Kohlenstoff,

$\frac{7,73}{1} = 7,73$ Aeq. Wasserstoff,

$\frac{52,71}{8} = 6,59$ Aeq. Sauerstoff.

Da die Anzahl der Sauerstoffatome in den organischen Verbindungen gewöhnlich nicht bedeutend ist, so berechnet man diese Verhältnisse zuerst auf 1 Aeq. Sauerstoff und multiplicirt dieselben hierauf nach einander mit 2, 3, 4, 5, ... bis man zu einfachen Zahlen gelangt.

In obigem Beispiel hat man auf 1 Aeq. Sauerstoff:

$\frac{6,59}{6,59}$ = 1 Aeq. Kohlenstoff,

$\frac{7,73}{6,59}$ = 1,17 Aeq. Wasserstoff.

1 Aeq. Sauerstoff, 1 Aeq. Kohlenstoff, 1,17 Aeq. Wasserstoff, in den einfachsten ganzen Zahlen ausgedrückt, ist:

6 Aeq. Sauerstoff, 6 Aeq. Kohlenstoff, 7 Aeq. Wasserstoff.

Als empirische Formel des Mannits wäre hiernach $C_6 H_7 O_6$ anzunehmen. Diese Formel wurde durch neuere Analysen von Mannitverbindungen bestätigt.

Durch die Analyse des krystallirten Rohrzuckers wurde folgende procentische Zusammensetzung erhalten:

Kohlenstoff	41,50	$\frac{41,50}{6} = 6,92$	1,065	11,7
Wasserstoff	6,45	$\frac{6,45}{1} = 6,45$	0,993	10,9
Sauerstoff	52,05	$\frac{52,05}{8} = 6,50$	1	11

Die empirische Formel des Zuckers ist hiernach: $C_{12} H_{11} O_{11}$.

Gewöhnlich berechnet man die der auf diese Weise gefundenenen Formel entsprechende Zusammensetzung, und vergleicht sie mit den Resultaten der Analyse; beide dürfen nicht mehr von einander abweichen, als für gute Analysen früher angegeben wurde.

	Aeq.	Berechnet.		Gefunden.
Kohlenstoff .	12	72	42,11	41,50
Wasserstoff . .	11	11	6,43	6,45
Sauerstoff . .	11	88	51,46	52,05
		171	100,00	100,00

Sehr viele organische Körper, deren Atomgewicht sich direct nicht bestimmen lässt, zerlegen sich, wenn sie unter gewissen Umständen mit anderen in Berührung

gebracht, mit Säuren, Alkalien behandelt werden, in neue Producte, deren Zusammensetzung entweder schon bekannt ist oder doch leicht ausgemittelt werden kann. Diese Zersetzungsweisen geben sehr wichtige Anhaltpunkte zur Beurtheilung der Zusammensetzung und zur Controle der Analyse ab. Zucker zerlegt sich, mit Ferment in Berührung, in Kohlensäure und Weingeist, Oxamid in Ammoniak und Kleesäure. Es ist klar, dass, wenn man bei der Zersetzung des ersteren die Quantität Kohlensäure, und bei dem Oxamid die Menge der gebildeten Kleesäure kennt, wenn man sich überzeugt hat, dass bei dem einen sonst kein anderes Product ausser Weingeist, und bei dem andern nur Ammoniak ausserdem gebildet wird: dass man hieraus schon die Zusammensetzung mit vollständiger Gewissheit erschliessen kann.

Manche indifferente stickstoffhaltige Substanzen zerlegen sich mit Alkalien in Ammoniak und in eine Säure, deren Atomgewicht bestimmt werden kann. Dazu gehören Asparagin, Amygdalin; man kann das Atomgewicht derselben leicht aus der Quantität der gebildeten Säure oder eines ihrer Salze von einem bekannten Gewicht der Materie ausmitteln. So z. B. werden durch Behandlung von 1,357 Grm. Amygdalin erhalten 1,592 amygdalinsaurer Baryt. Das Atomgewicht des amygdalinsauren Baryts ist 534,5, es verhält sich daher 1,592 : 534,5 = 1357 : x = 455,6, dem Atomgewicht des Amygdalins.

Bei flüchtigen Körpern ist die Bestimmung des specifischen Gewichts ihres Dampfes ein kostbares Mittel zur Controle der organischen Analyse. Das Verfahren, was hierbei angewendet wird, ist von Dumas angegeben, von diesem ausgezeichneten Chemiker zuerst in Ausübung gebracht und zu diesem Zweck angewendet worden. Die Beschreibung, welche Dumas von seiner Ver-

fahrungsweise gegeben hat, umfasst alle Vorsichtsmassregeln, welche ein genaues Resultat verbürgen. (Traité de chimie par Dumas. Paris, Bechet jeune. T. V, p. 45.)

Bestimmung des specifischen Gewichts der Dämpfe flüchtiger Materien, als Mittel zur Bestimmung der Anzahl der Atome ihrer Elemente.

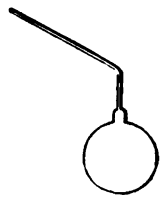
Der Apparat, den man dazu benutzt, ist in hohem Grade einfach, und die ganze Operation mit Leichtigkeit und ohne grossen Aufwand an Zeit oder Geschicklichkeit auszuführen. Die Aufgabe, welche man also zu lösen sucht, besteht in der Ausmittelung des Gewichts eines Dampfes von bekanntem Volumen.

Zu diesem Zweck wird ein passendes Gefäss, gefüllt mit trockner Luft von bekannter Temperatur und Luftdruck, gewogen; man bringt alsdann die Flüssigkeit oder den flüchtigen Körper hinein, von dessen Dampf das specifische Gewicht bestimmt werden soll; man erhitzt ihn darin etwa $30-40^0$ über die Temperatur seines Siedpunktes so lange, bis er gänzlich in Dampf verwandelt ist, bestimmt die Temperatur desselben, verschliesst das Gefäss hermetisch und nimmt aufs neue sein Gewicht. Man kennt nun das Gewicht des Gefässes, mit Luft und Dampf gefüllt; nach der Reduction auf gleiche Temperaturen und Druck kann man das Gewicht beider berechnen, nachdem man vorher den Rauminhalt des Gefässes, mithin das Volumen der Luft und des Dampfes, ausgemittelt hat. Das specifische Gewicht des Dampfes erhält man, wenn man das Gewicht eines gewissen Volumens durch das Gewicht eines gleichen Vo-

lumens Luft, beide von gleicher Temperatur und Druck, dividirt.

Man verfährt auf folgende Weise: Man nimmt einen kleinen, trocknen und reinen Glaskolben von 3 bis 500 Cubikcentimeter Inhalt, Fig. 80, verbindet seinen Hals mit der Luftpumpe und dem Apparat Fig. 6, pumpt die Luft aus und lässt durch Oeffnen des Hahns abwechselnd Luft wieder einströmen; man erreicht hierdurch den Zweck, die feuchte Luft in dem Innern des Kolbens durch Luft zu ersetzen, welche beim Durchstreichen durch die mit Chlorcalcium gefüllte Glasröhre getrocknet worden ist.

Fig. 80.



Man zieht nun den Kolben in eine 6—8 Zoll lange, enge Röhre aus, giebt ihr eine Biegung, wie in der Figur angedeutet ist, schneidet die Spitze vermittelst einer scharfen Feile ab und schmilzt in einer Spirituslampe den scharfen Rand derselben glatt. Das Glas des Kolbens darf sich bei dem Weichwerden nicht blättern oder schwärzen; es ist sonst schwierig oder unmöglich, die Spitze hernach schnell und leicht zuzuschmelzen. Man hat also eine Kugel oder einen Ballon mit einer ausgezogenen Spitze. Man wiegt nun den offnen ausgezogenen Ballon und lässt ihn eine Zeitlang auf der Wage liegen, bis man sieht, dass sich durch Anziehung von Feuchtigkeit von der Oberfläche des Glases sein Gewicht nicht mehr ändert.

Man hat nun in dieses Gefäss die Flüssigkeit oder den geschmolzenen festen Körper zu bringen. Zu diesem Zweck erwärmt man den Bauch des Ballons gelinde, treibt damit eine Portion Luft heraus und lässt ihn wieder kalt werden, während die offene Spitze in die flüssige Substanz hineintaucht; die Stelle der ausgetriebenen

Luft wird von der Flüssigkeit eingenommen. Durch Abkühlen der Kugel vermittelst aufgetröpfelten Aethers lässt sich dies jederzeit und schnell bewerkstelligen. Die Quantität der Flüssigkeit, die man eintreten lässt, richtet sich nach dem Volumen des Ballons; 5 Grm. kann man als das Minimum und 10 Grm. als das Maximum betrachten. Wenn der Körper in dem Halse und der engen Röhre wieder fest wird, so muss dieser natürlich vorher erhitzt werden.

Der Ballon wird nun in ein Wasserbad, Chlorcalciumbad, Chlorzinkbad etc. gebracht und dieses auf eine Temperatur erhitzt, welche jedenfalls 30 bis 40° höher seyn muss, als der Siedpunkt des flüchtigen Körpers. Das Bad kann natürlich auch schon vorher bis auf die gewünschte Temperatur erhitzt seyn; man hat nie ein Springen des Ballons zu befürchten. Ein sehr genaues Thermometer zeigt seine Temperatur an.

Der Kolben kann in dem Bade auf die mannigfaltigste Weise festgehalten werden. Fig. 81 zeigt eine solche Vorrichtung. Fig. 82 ist der Halter des Ballons.

Fig. 81.

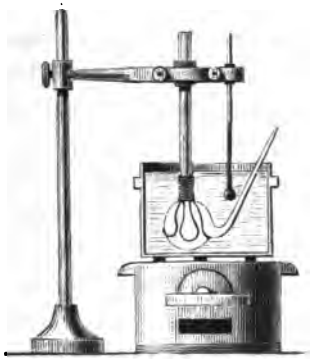


Fig. 82.

Sobald die Temperatur des Bades einige Grade über

den Siedpunkt des Körpers gestiegen ist, entwickelt sich aus der offenen Spitze ein Strom seines Dampfes; er nimmt nach und nach ab, und nach 15—20 Minuten wird eine Flamme, in die Nähe der offenen Spitze gebracht, nicht im mindesten mehr bewegt. Sieht man, dass sich an der offenen Spitze, so weit sie sich ausserhalb des Bades befindet, kleine Tropfen der Flüssigkeit verdichten, so müssen diese jetzt entfernt werden. Man nähert derselben eine glühende Kohle, worauf die Spitze sogleich davon entleert wird; vermittelst eines Löthrohrs und einer in die Nähe gebrachten Spirituslampe wird nun die Spitze rasch erweicht; sie schmilzt leicht und vollkommen zu.

Das eiserne Gefäss des Bades wird nun vom Feuer entfernt, man nimmt den zugeschmolzenen Kolben aus dem Bade heraus, wascht und trocknet ihn vollkommen ab und nimmt mit der erwähnten Vorsicht sein Gewicht.

Der Dampf der Substanz hat alle atmosphärische Luft bis auf eine kleine Quantität, die man bestimmen muss, ausgetrieben; das Volumen des Dampfes muss ebenfalls ausgemittelt werden.

Zu diesem Zweck taucht man die Spitze des Ballons der ganzen Länge nach unter Quecksilber, macht mit der Feile einen Einschnitt nahe am Halse und bricht die Spitze ab. Der luftleere Raum, welcher nach der Verdichtung des Dampfes bei gewöhnlicher Temperatur entstanden ist, wird nun durch Quecksilber ausgefüllt; es bleibt hierbei meistens eine kleine Luftblase zurück; sehr oft füllt er sich gänzlich an. Das Volumen des Quecksilbers ist gleich dem Volumen des Dampfes in der hohen Temperatur, bei welcher der Kolben verschlossen wurde. Zur Bestimmung desselben leert man nun das Quecksilber in eine graduirte Röhre aus und bemerkt sich die

Anzahl der Cubikcentimeter, die das Quecksilber einnimmt. Man füllt nun das Gefäss gänzlich mit Wasser an und misst das Volumen des Wassers; es beträgt meistens 1—2 Cubikcentimeter mehr, als das Volumen des Quecksilbers. Indem man beide von einander abzieht, hat man das Volumen der zurückgebliebenen Luftblase.

Aus den erhaltenen Resultaten lässt sich nun das specifische Gewicht des Dampfes berechnen. Das folgende Beispiel wird diese Rechnungen versinnlichen.

Beispiel. Bestimmung des specifischen Gewichts des Furfuroldampfs. Siedepunkt desselben 162°. Der Ballon wog, mit trockner Luft gefüllt, 47,770 Grm., bei 20° C. und 759^{mm} Barometerstand. Nach Beendigung des Versuchs ergab sich die Capacität des Ballons, durch Ausmessen mit Wasser, = 188 C. C., und so viel betrug also auch das Volum der bei jener Wägung im Ballon enthaltenen Luft. 188 C. C. Luft bei 20° und 759^{mm} Barometerstand geben aber bei 0° und 760^{mm} Barometerstand (den Ausdehnungs-Coëfficienten der Luft für 1° = 0,00367 in Rechnung genommen) 174,91 C. C. Da nun 1000 C. C. Luft bei 0° und 760^{mm} Barometerstand, nach der neuesten Bestimmung von Regnault, 1,2932 Grm. wiegen, so ist das Gewicht der bei jener Wägung im Ballon enthaltenen 174,91 C. C. Luft = 0,2262 Grm., und wird dieses Gewicht von dem des mit Luft gefüllten Ballons abgezogen, so erhält man das des luftleeren Ballons = 47,770 — 0,2262 = 47,5438 Grm. — Der Ballon wurde nach dem Einfüllen von Furfurol und Erhitzen bei 217° C. und 759^{mm} Barometerstand zugeschmolzen; sein Gewicht betrug nun 48,000 Grm. Bei dem Oeffnen des Ballons unter Quecksilber traten in denselben 188 C. C. Quecksilber ein; es war somit bei dem Zuschmelzen des Ballons alle atmosphä-

rische Luft ausgetrieben und nur Furfuroldampf darin enthalten gewesen. Zieht man das Gewicht des luftleeren Ballons von dem des mit Dampf gefüllten ab, so bleiben für das Gewicht des Furfuroldampfs 48,000 — 47,5438 = 0,4562 Grm. Setzt man das Volum des Ballons auch bei der Zuschmelztemperatur = 188 C.C., so würden die bei dieser Temperatur darin enthalten gewesenen 188 C. C. Furfuroldampf (wenn sie ohne Condensation erkaltet werden könnten) bei 0° und 760^{mm} Barometerstand 104,52 C. C. geben. Dieses Volum Furfuroldampf wiegt nun 0,4562 Grm., und 1000 C. C. würden also unter diesen Umständen 4,3649 Grm. wiegen. Vergleicht man dieses Gewicht mit dem eines gleichen Volums atmosphärischer Luft unter denselben Umständen, so erhält man $\frac{4,3649}{1,2932}$ = 3,375 als das specifische Gewicht des Furfuroldampfs.

Diese Art, das specifische Gewicht eines Dampfs zu berechnen, ist die gewöhnliche. Es hat den Anschein, als ob man dabei voraussetzen müsse, der Dampf der untersuchten Substanz (im obigen Beispiel des Furfurols) lasse sich auf 0° ohne Condensation erkalten, und die Ausdehnung des Dampfs durch die Wärme sei dieselbe wie die der atmosphärischen Luft. Die Nothwendigkeit dieser Voraussetzungen ist indess nur scheinbar, wie man leicht einsieht, wenn man berücksichtigt, dass das specifische Gewicht eines Gases oder Dampfs nichts anders ist, als das Verhältniss seines Gewichts zu dem eines gleichen Volums atmosphärischer Luft unter denselben Umständen. Es ist ganz einerlei, ob man zum Zweck dieser Vergleichung (wie es im obigen Beispiel geschehen) zusammengehöriges Gewicht und Volum des Dampfs für Umstände sucht, für welche zusammengehö-

riges Gewicht und Volum der atmosphärischen Luft bekannt sind, oder ob man umgekehrt zusammengehöriges Gewicht und Volum der atmosphärischen Luft für die Umstände sucht, für welche zusammengehöriges Gewicht und Volum des Dampfs zunächst gegeben sind. Der obige Versuch ergab zunächst, dass 188 C. C. Furfuroldampf bei 217° und 759^{mm} Barometerstand 0,4562 Grm. wiegen. Es lässt sich leicht berechnen, dass 188 Cubikcentimeter atmosphärische Luft bei 217° und 759^{mm} Barometerstand 0,1352 Grm. wiegen, und das specifische Gewicht des Furfuroldampfs folgt hieraus $= \frac{0,4562}{0,1352}$ = 3,375, wie es auch oben gefunden wurde.

Wenn bei dem Zuschmelzen nicht alle atmosphärische Luft aus dem Ballon ausgetrieben war, wird die Rechnung etwas complicirter. Gesetzt, bei dem Oeffnen des zugeschmolzenen Ballons unter Quecksilber seien in denselben nur 187,5 C. C. Quecksilber eingetreten, so waren, da die Capacität des Ballons durch das Ausmessen derselben mittelst Wasser = 188 C. C. sich ergab, 188 — 187,5 = 0,5 C. C. Luft zurückgeblieben. Das Gewicht von diesen wäre zu berechnen und von dem ganzen Gewicht des Dampfs abzuziehen; das Volum dieser zurückgebliebenen Menge Luft bei der Zuschmelztemperatur wäre zu berechnen und von dem ganzen Volum Dampf, wie es der Capacität des Ballons nach sein sollte, abzuziehen. Erst mit diesen corrigirten Zahlen für Gewicht und Volum des Dampfs liesse sich die Rechnung weiter in der Art führen, wie oben erläutert wurde. Ist das Volum der zurückgebliebenen Luft irgend erheblich, so muss es mit in Rechnung genommen werden, namentlich bei der Bestimmung des specifischen Gewichts von Dämpfen, welche ein von dem

der atmosphärischen Luft sehr verschiedenes specifisches Gewicht haben.

Das so eben besprochene Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Dämpfen ist keiner absoluten Genauigkeit fähig; die Volume, welche man misst und wägt, sind zu klein, und wendet man grosse Ballons an, so verliert der Apparat an seiner Einfachheit und an Bequemlichkeit in seiner Handhabung, er verlangt alsdann grosse, sehr vollkommen gearbeitete Wagen. Alles dieses ist für den Zweck, den man erreichen will, nicht nöthig; es reicht hin, wenn das durch den Versuch gefundene specifische Gewicht mit dem theoretisch berechneten in der ersten Decimalstelle übereinstimmt. Es ist aus diesen Gründen auch ganz überflüssig, die Ausdehnung des Glases in Rechnung zu nehmen oder die Angaben des Quecksilberthermometers auf die des Luftthermometers zurückzuführen; der Einfluss dieser Correctionen fällt weit innerhalb der Grenzen der bei diesem Verfahren unvermeidlichen Versuchsfehler. Man kann sogar die Aenderungen des Barometerstandes, die namentlich während der Dauer eines Versuchs unerheblich sind, das Gewicht der etwa zurückgebliebenen atmosphärischen Luft und die Ausdehnung derselben zwischen der Temperatur, wobei sie gemessen wurde, und der Temperatur, wobei der Ballon zugeschmolzen wurde (welche beiden letzten Vernachlässigungen sich einigermassen compensiren), ganz vernachlässigen, und kommt dann zu folgender sehr bequemen Formel für die Berechnung des specifischen Gewichts eines Dampfes aus einem nach obigen Verfahren angestellten Versuch (vgl. J. Müller in den Annalen der Chemie und Pharmacie, XXVIII, 162):

$$\int = \frac{P + Vn_t}{(V - v)\, n_{t'}},$$

wo $\int$ das gesuchte specifische Gewicht des Dampfs bedeutet; P das Uebergewicht des dampfgefüllten über den mit Luft gefüllten Ballon; V die Capacität des Ballons in Cubikcentimetern; v das Volum der zurückgebliebenen Luft; n_t das Gewicht von 1 C. C. atmosphärischer Luft bei der Temperatur, bei welcher der mit Luft gefüllte Ballon gewogen wurde; $n_{t'}$ das Gewicht von 1 C. C. atmosphärischer Luft bei der Temperatur, bei welcher der Ballon zugeschmolzen wurde. Zur grösseren Bequemlichkeit für die Ausführung dieser Berechnung ist in folgender Tabelle das Gewicht von 1 C. C. atmosphärischer Luft (das bei $0^0 = 0{,}001293$ gesetzt und den Ausdehnungscoëfficienten für $1^0 = 0{,}00367$ angenommen) für die Temperatur 0 bis 300^0 mit hinreichender Genauigkeit angegeben:

	n		n		n
0°	0,001293	51°	0,001091	102°	0,000941
1	0,001288	52	0,001088	103	0,000938
2	0,001284	53	0,001084	104	0,000936
3	0,001279	54	0,001081	105	0,000933
4	0,001275	55	0,001077	106	0,000931
5	0,001270	56	0,001074	107	0,000928
6	0,001266	57	0,001070	108	0,000926
7	0,001261	58	0,001067	109	0,000923
8	0,001257	59	0,001063	110	0,000921
9	0,001252	60	0,001060	111	0,000919
10	0,001248	61	0,001057	112	0,000916
11	0,001243	62	0,001053	113	0,000914
12	0,001239	63	0,001050	114	0,000911
13	0,001234	64	0,001047	115	0,000909
14	0,001230	65	0,001044	116	0,000907
15	0,001225	66	0,001041	117	0,000905
16	0,001221	67	0,001038	118	0,000903
17	0,001217	68	0,001035	119	0,000900
18	0,001213	69	0,001032	120	0,000898
19	0,001209	70	0,001029	121	0,000896
20	0,001205	71	0,001026	122	0,000894
21	0,001201	72	0,001023	123	0,000891
22	0,001197	73	0,001020	124	0,000889
23	0,001193	74	0,001017	125	0,000887
24	0,001189	75	0,001014	126	0,000884
25	0,001185	76	0,001011	127	0,000882
26	0,001181	77	0,001008	128	0,000880
27	0,001177	78	0,001005	129	0,000878
28	0,001173	79	0,001002	130	0,000876
29	0,001169	80	0,001000	131	0,000874
30	0,001165	81	0,000997	132	0,000871
31	0,001161	82	0,000994	133	0,000869
32	0,001157	83	0,000992	134	0,000867
33	0,001154	84	0,000989	135	0,000865
34	0,001150	85	0,000986	136	0,000863
35	0,001146	86	0,000983	137	0,000860
36	0,001142	87	0,000980	138	0,000858
37	0,001138	88	0,000977	139	0,000856
38	0,001134	89	0,000974	140	0,000854
39	0,001131	90	0,000972	141	0,000852
40	0,001128	91	0,000969	142	0,000850
41	0,001124	92	0,000967	143	0,000848
42	0,001121	93	0,000964	144	0,000846
43	0,001118	94	0,000962	145	0,000844
44	0,001114	95	0,000959	146	0,000842
45	0,001111	96	0,000956	147	0,000840
46	0,001108	97	0,000953	148	0,000838
47	0,001105	98	0,000951	149	0,000836
48	0,001102	99	0,000948	150	0,000834
49	0,001098	100	0,000946	151	0,000832
50	0,001095	101	0,000943	152	0,000830

	n		n		n
153°	0,000828	204°	0,000739	255°	0,000668
154	0,000826	205	0,000737	256	0,000666
155	0,000824	206	0,000736	257	0,000665
156	0,000822	207	0,000734	258	0,000664
157	0,000821	208	0,000733	259	0,000663
158	0,000819	209	0,000731	260	0,000662
159	0,000817	210	0,000730	261	0,000660
160	0,000815	211	0,000728	262	0,000659
161	0,000813	212	0,000727	263	0,000658
162	0,000811	213	0,000725	264	0,000657
163	0,000809	214	0,000724	265	0,000655
164	0,000807	215	0,000722	266	0,000654
165	0,000806	216	0,000721	267	0,000653
166	0,000804	217	0,000719	268	0,000652
167	0,000802	218	0,000718	269	0,000651
168	0,000800	219	0,000716	270	0,000650
169	0,000798	220	0,000715	271	0,000648
170	0,000796	221	0,000713	272	0,000647
171	0,000794	222	0,000712	273	0,000646
172	0,000793	223	0,000710	274	0,000645
173	0,000791	224	0,000709	275	0,000643
174	0,000789	225	0,000708	276	0,000642
175	0,000788	226	0,000706	277	0,000641
176	0,000786	227	0,000705	278	0,000640
177	0,000784	228	0,000703	279	0,000639
178	0,000782	229	0,000702	280	0,000638
179	0,000781	230	0,000701	281	0,000636
180	0,000779	231	0,000699	282	0,000635
181	0,000777	232	0,000698	283	0,000634
182	0,000776	233	0,000697	284	0,000633
183	0,000774	234	0,000695	285	0,000631
184	0,000772	235	0,000694	286	0,000630
185	0,000770	236	0,000692	287	0,000629
186	0,000769	237	0,000691	288	0,000628
187	0,000767	238	0,000690	289	0,000627
188	0,000765	239	0,000689	290	0,000626
189	0,000763	240	0,000688	291	0,000625
190	0,000762	241	0,000686	292	0,000624
191	0,000760	242	0,000685	293	0,000623
192	0,000758	243	0,000683	294	0,000622
193	0,000757	244	0,000682	295	0,000621
194	0,000755	245	0,000681	296	0,000620
195	0,000754	246	0,000679	297	0,000619
196	0,000752	247	0,000678	298	0,000618
197	0,000751	248	0,000677	299	0,000617
198	0,000749	249	0,000675	300	0,000616
199	0,000748	250	0,000674		
200	0,000746	251	0,000673		
201	0,000744	252	0,000672		
202	0,000743	253	0,000670		
203	0,000740	254	0,000669		

Das oben für Furfuroldampf gegebene Beispiel ist: $P = 0{,}230$ (= 48,000 — 47,770), $V = 188$, $v = 0$, $n_t = 0{,}001205$, $n_{t'} = 0{,}000719$; also

$$\int = \frac{0{,}230 + 188 \times 0{,}001205}{188 \times 0{,}000719} = \frac{0{,}4565}{0{,}1352} = 3{,}376,$$

kaum von dem oben umständlicher gefundenen Rechnungsresultat abweichend.

Sei, um noch ein Beispiel für die Anwendung der Formel zu geben, bei einer Bestimmung des specifischen Gewichts des Essigätherdampfs die Capacität des Ballons = V = 305 C. C., das Gewicht desselben, bei 10° mit Luft gefüllt, = 36,000 Grm., das Gewicht des mit Dampf gefüllten, bei 100° zugeschmolzenen Ballons = 36,488, das Volum der zurückgebliebenen Luft = v = 10 C. C. Hier ist P = 36,488 — 36,000 = 0,488, n_t nach der obigen Tabelle = 0,001248, $n_{t'}$ = 0,000946, und somit das specifische Gewicht des Essigätherdampfs:

$$\int = \frac{0{,}488 + 305 \times 0{,}001248}{(305-10) \times 0{,}000946} = \frac{0{,}8686}{0{,}2791} = 3{,}112.$$

Anwendung der Kenntniss des specifischen Gewichts des Dampfs zur Controle der Analyse eines Körpers. Die Kenntniss der Dampfdichte bietet oft eine schätzbare Controle für die Formel, welche man nach den Analysen für eine Substanz aufgestellt hat, namentlich bei Substanzen, wo das Atomgewicht sich nicht aus Verbindungen mit anderen Körpern bestimmen lässt.

Bekanntlich existirt die Gesetzmässigkeit, dass sich gasförmige Bestandtheile nur in einfachen Volumverhältnissen mit einander vereinigen, und dass das Volum der entstehenden gasförmigen Verbindung in einem einfachen Verhältniss zu der Summe der Volume der gasförmigen Bestandtheile steht. Bei den gasförmigen Elementen

sind die Gewichte gleicher Volume entweder geradezu äquivalente Gewichtsmengen, oder doch solche Gewichte, welche zu den Aequivalentgewichten in einfachen Verhältnissen stehen.

Ist somit eine Analyse und die daraus abgeleitete Formel einer Substanz richtig, so muss die gefundene Dampfdichte mit derjenigen, welche sich aus der Formel mit Zugrundelegung der eben erwähnten Sätze berechnen lässt, im Einklang stehen, und in diesem Fall dient die Bestimmung der Dampfdichte der Formel, und also auch der Analyse, aus welcher diese abgeleitet wurde, zur Bestätigung.

Setzt man bei Sauerstoff Aequivalentgewicht und Volumeinheit gleich, so hat man Gründe, dies auch für Kohlenstoffdampf anzunehmen (d. h. vorauszusetzen, dass sich die specifischen Gewichte von Sauerstoffgas und Kohlenstoffdampf wie die Aequivalentgewichte von Sauerstoff und Kohlenstoff verhalten. Für den Wasserstoff und einige andere Elemente ist bekannt, dass Ein Aequivalentgewicht von ihnen den doppelten Raum im Gaszustande erfüllt, wie ein Aequivalentgewicht Sauerstoffgas, d. h. dass für ersteren 1 Aequivalentgewicht 2 Volume repräsentirt. Weiter setzen wir das Gewicht der Volumeinheit = dem specifischen Gewicht; dieses ist für die in organischen Verbindungen am häufigsten vorkommenden Elemente direct bestimmt oder theoretisch gefolgert.

Kohlenstoff	0,830
Wasserstoff	0,0691
Sauerstoff	1,106

Die Analysen des Furfurols führten zu der Formel $C_5 H_2 O_2$. Um die Uebereinstimmung dieser Formel mit

der gefundenen Dampfdichte (3,375) zu ersehen, rechnet man folgendermassen:

5 Aeq. Kohlenstoffdampf entsprechen		
5 Vol., welche wiegen	$5 \times 0{,}830$	$= 4{,}150$
2 Aeq. Wasserstoffgas entsprechen		
4 Vol., welche wiegen	$4 \times 0{,}0691$	$= 0{,}2764$
2 Aeq. Sauerstoffgas entsprechen		
2 Vol., welche wiegen	$2 \times 1{,}106$	$= 2{,}212$
	Summe dieser Gewichte	$= 6{,}6384$

Würden die 5 Vol. Kohlenstoffdampf, 4 Vol. Wasserstoffgas, 2 Vol. Sauerstoffgas sich zu Einem Volum Furfuroldampf vereinigen, entspräche mit anderen Worten der Formel $C_5 H_2 O_2$ für das Furfurol eine Condensation des Dampfs auf 1 Volum, so wird das Gewicht dieses Einen Volums durch 6,638 ausgedrückt sein, oder das specifische Gewicht des Furfuroldampfs wäre = 6,688. Keineswegs aber verdichten sich stets die Bestandtheile einer gasförmigen Verbindung auf 1 Volum; Condensationen auf 2 und namentlich auf 4 Volume kommen gewöhnlich vor. Für die Formel $C_5 H_2 O_2$ für das Furfurol gilt offenbar eine Condensation des Dampfes auf 2 Volume, denn unter dieser Voraussetzung, wonach das Gewicht von 1 Volum, d. h. das specifische Gewicht, theoretisch $= \frac{6{,}638}{2} = 3{,}319$ ist, findet man eine Zahl, die mit der durch den Versuch erhaltenen (3,375) so nahe übereinstimmt, als sich dies nur erwarten lässt.

Diese Uebereinstimmung beweist also, dass das durch die Formel $C_5 H_2 O_2$ ausgedrückte atomistische Verhältniss der Elemente dem Furfurol wirklich zukommt, somit die Analyse richtig ist, weil aus dieser Formel und den bei gasförmigen Verbindungen anerkannt

herrschenden Regelmässigkeiten ein specifisches Gewicht des Dampfes folgt, welches mit dem empirisch gefundenen übereinstimmt.

Es wird indess hier nur die Richtigkeit des atomistischen Verhältnisses der Elemente, wie es die Formel ausdrückt, bewiesen, nicht die Richtigkeit des durch die Formel $C_5 H_2 O_2$ ausgedrückten Atomgewichts. Denn auch nach der verdoppelten Formel, $C_{10} H_4 O_4$ (die dasselbe atomistische Verhältniss der Elemente ausdrückt), berechnet sich das specifische Gewicht des Dampfes zu 3,319, nur dass man bei Zugrundelegung der letzteren Formel eine Condensation, nicht auf 2, sondern auf 4 Volume voraussetzen muss, welche letztere Condensation indess für organische Verbindungen die bei weitem am häufigsten vorkommende ist.

Die eben angegebene Art, das theoretisch-specifische Gewicht des Dampfes aus der gegebenen Formel abzuleiten, ist die gewöhnlich von den Chemikern befolgte. Sie macht indess gewisse Voraussetzungen, z. B. die der Kenntniss des specifischen Gewichts des Kohlenstoffdampfes u. a., welche unbewiesen sind, und man muss bei ihr stets berücksichtigen, dass bei einigen Elementen 1 Aequivalent 1 Volum Gas oder Dampf, bei anderen 1 Aequivalent 2 Volum Gas oder Dampf u. s. w. repräsentirt. Von diesen Voraussetzungen und Berücksichtigungen ist die folgende von H. Kopp befolgte Form der Rechnung frei, welche ausserdem kürzer und bequemer auszuführen ist.

Die Gewichtsmengen verschiedener gas- oder dampfförmiger Substanzen, welche durch die Atome oder Aequivalente ausgedrückt sind, erfüllen entweder gleich grosse Räume oder solche, welche zu einander in einfachen Verhältnissen stehen. Diese relativen Raumerfül-

lungen oder Volume selbst erhält man durch Division des specifischen Gewichts in das Atom- oder Aequivalentgewicht. Man betrachtet als Ausgangspunkt der Betrachtung das Sauerstoffgas, und als Mass der Raumerfüllung den durch das Atomgewicht (8) desselben erfüllten Raum, welcher also $= \frac{8}{1,106} = 7,23$ ist. Von anderen Substanzen erfüllt Ein Atom- oder Aequivalentgewicht den Raum $2,41 = 1/3 \times 7,23$ (Condensation auf $1/3$ Volum; Schwefel z. B.), oder den Raum $14,46 = 2 \times 7,23$ (Condensation auf 2 Volume; Wasserstoff, Chlor, Wasser, Schwefelwasserstoff z. B.), oder den Raum $28,92 = 4 \times 7,23$ (Condensation auf 4 Volume; Ammoniak, Chloräthyl, die meisten organischen Verbindungen).

Wenn für eine Substanz eine richtige Formel aufgestellt und das specifische Gewicht des Dampfes richtig bestimmt ist, so wird die Division des specifischen Gewichts des Dampfes in das aus der Formel folgende Atomgewicht (dieses stets nach den Atomgewichten berechnet, die sich auf $H = 1$, $O = 8$ u. s. w. beziehen) eine der Zahlen 2,41; 7,23; 14,46; 28,92 als Quotienten ergeben, je nachdem der aufgestellten Formel eine Condensation auf $1/3$, 1, 2 oder 4 Volume entspricht.

Wenn die Formel und die Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfes richtig ist, wird eine dieser Zahlen als Quotient sich ergeben, und dass dies der Fall ist, dient der Aufstellung der Formel wie der Bestimmung des specifischen Gewichts zur Bestätigung. Da aber die letztere Bestimmung nur selten mit der Genauigkeit sich ausführen lässt, womit die genannten Zahlen ermittelt worden sind, wird der Quotient zwar einer dieser Zahlen nahe kommen, aber nicht ganz ge-

nau damit übereinstimmen. Die Uebereinstimmung braucht nur so genau zu sein, dass kein Zweifel bleibt, welche der Zahlen eigentlich gefunden worden sein sollte, d. h. welche Condensation der aufgestellten Formel theoretisch entspricht. Das theoretische specifische Gewicht berechnet sich dann leicht, indem man mit der so angedenteten richtigen Zahl in das Atomgewicht, wie es aus der Formel folgt, dividirt.

Wie oben bemerkt, leiteten für das Furfurol die Analysen zu der Formel $C_5 H_2 O_2$, und der Versuch ergab das specifische Gewicht des Dampfes 3,375. Das aus der Formel folgende Atomgewicht ist 48, und der Quotient aus diesem durch das gefundene specifische Gewicht des Dampfes $\frac{48}{3,375} = 14,2$. Es kann kein Zweifel sein, dass hiernach für diese Formel eine Condensation auf 2 Volume angedeutet ist, welcher genauer ein Quotient 14,46 entspricht, und mit letzterm rückwärtsrechnend erhält man für die theoretische Dampfdichte $\frac{48}{14,46} = 3,319$, genau die Zahl, welche oben nach der gewöhnlichen Rechnungsweise umständlicher gefunden wurde. — Der verdoppelten Formel $C_{10} H_4 O_4$ entspricht natürlich eine Condensation auf das Doppelte, auf 4 Volume.

Für den Essigäther ist durch die Analysen und die Berücksichtigung seiner Bildungsweise die Formel $C_8 H_8 O_4$ festgestellt. Sie giebt das Atomgewicht 88. Das nach dem oben angegebenen Versuch gefundene specifische Gewicht des Dampfes ist 3,112, der Quotient $\frac{88}{3,112} = 28,2$. Dies deutet unverkennbar auf die Condensation auf 4 Volume, welcher die genauere Zahl 28,92 entspricht,

und mit Hülfe der letzteren findet man das theoretische specifische Gewicht des Dampfes $= \frac{88}{28,92} = 3,043$.

Noch ist zu berücksichtigen, dass bei einigen Körpern, wie Weingeist, den Aetherarten u. a., das specifische Gewicht des Dampfes (d. i. das Verhältniss des Gewichts eines bestimmten Volums Dampf zu dem Gewicht eines gleichen Volums atmosphärischer Luft von derselben Temperatur und unter demselben Druck) schon nahe über dem Siedepunkt ebenso gross ist, wie bei höheren Temperaturen; während bei anderen, wie mehreren organischen Säuren u. a., das specifische Gewicht des Dampfes nahe über dem Siedepunkt viel grösser ist, als bei höherer Temperatur, und erst bei etwa 100° über dem Siedepunkt anfängt constant zu werden. Cahours fand z. B. das specifische Gewicht des Dampfes der Essigsäure, die bei 118° etwa siedet:

bei	125°	130°	140°	150°	160°	171°	190°	200°	219°	230°	250°	280°	300°	338°
=	3,20	3,12	2,90	2,75	2,48	2,42	2,30	2,22	2,17	2,09	2,08	2,08	2,08	2,08

Bei solchen Substanzen lässt sich nur das specifische Gewicht bei solchen Temperaturen, wo es constant geworden ist, zur Bestimmung der Condensation und zur Ableitung des theoretischen specifischen Gewichts des Dampfes gebrauchen. Es ist deshalb nothwendig, bei solchen Substanzen, wo man nicht der Analogie nach erwarten kann, dass das specifische Gewicht schon bei Temperaturen nahe über dem Siedepunkt constant ist, das specifische Gewicht des Dampfes entweder für eine Temperatur zu bestimmen, die sehr hoch über ihrem Siedepunkte liegt, oder die Bestimmung für mehrere Temperaturen auszuführen und sich zu überzeugen, ob das specifische Gewicht des Dampfes sich bei ihnen constant ergiebt.

Verzeichniss

empfehlenswerther neuerer Werke

aus

dem Gebiete der Naturwissenschaften und Technik,

im Verlage von

FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

in

BRAUNSCHWEIG.

---

de la Beche, Sir Henry, Vorschule der Geologie. Eine Anleitung zur Beobachtung und zum richtigen Verständniss der noch jetzt auf der Erdoberfläche vorgehenden Veränderungen, sowie zum Studium der geologischen Erscheinungen überhaupt. Frei mit Zusätzen bearbeitet von Dr. E. Dieffenbach. Mit über 300 in den Text eingedruckten Illustrationen in Holzstich. In 6 Lieferungen. Erste bis vierte Lieferung. gr. 8. Fein Velinpap. Geh. Preis jeder Lieferung 12 Ggr.

Beer, Dr. August, Einleitung in die höhere Optik. Mit 212 in den Text eingedruckten Holzschnitten und 2 Tafeln mit 50 Abbildungen in Kupferstich. gr. 8. Fein Velinp. geh. Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

Bibra, Freiherr Ernst v., Dr. med. et phil., Chemische Fragmente über die Leber und die Galle. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 8 Ggr.

Bischoff, Prof. Dr. Th. L. W., Entwickelungsgeschichte des Kaninchen-Eies. Gekrönte Preisschrift, ausgesetzt von der physikalisch-mathematischen Klasse der Königl. Preuss. Akademie der Wissenschaften im Jahre 1840. Mit 16 Steintafeln. gr. 4. Fein Velinpap. geh. Preis 6 Thlr.

———, Entwickelungsgeschichte des Hunde-Eies. Mit 15 Steintafeln. gr. 4. Fein Velinpap. geh. Preis 5 Thlr.

———, Ueber Missbildungen nebst einer Einleitung über die Literatur-Geschichte der Entwicklungs-Geschichte. Aus R. Wagner's Handwörterbuch der Physiologie, Bd. I., besonders abgedruckt. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

Blasius, Prof., und Graf A. Keyserling, Die Wirbelthiere Europas. Erstes Buch: Die unterscheidenden Charaktere. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 8 Ggr.

Bruns, Prof. Dr. V., Lehrbuch der allgemeinen Anatomie des Menschen. Nach eigenen Untersuchungen zum Gebrauche bei Vorlesungen, sowie zum Selbststudium für praktische Aerzte und Wundärzte bearbeitet. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Buff, Prof. Dr. H., Zur Physik der Erde. Vorträge über den Einfluss der Schwere und der Wärme auf die Natur der Erde. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 4 Ggr.

Celsus, Aulus Cornelius, Ueber die Arzneiwissenschaft, in 8 Büchern, übersetzt und erläutert von Dr. E. Scheller. 2 Theile. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 3 Thlr.

Claussen, Chevalier, Der Flachsbau, seine nationale Bedeutung und Vortheile nebst Anweisungen zur Bereitung von Flachsbaumwolle und zur Cultur des Flachses. Aus dem Englischen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. (Siehe auch Ryan.) Preis 8 Ggr.

Ecker, Prof. Dr. Alex., Der feinere Bau der Nebennieren beim Menschen und den vier Wirbelthierclassen. Mit 2 Steintafeln. gr. 4. Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Encyclopädie der gesammten theoretischen Naturwissenschaften in ihrer Anwendung auf die Landwirthschaft. Von Dr. M. J. Schleiden und Dr. E. E Schmid. Mit 500 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Drei Bände, von denen jeder unter folgendem Separattitel auch einzeln käuflich ist: Bd. I. Physik, anorganische Chemie und Mineralogie. Für Landwirthe bearbeitet von Dr. E. E. Schmid. Mit 258 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 2½ Thlr. Bd. II. Organische Chemie, Meteorologie, Geognosie, Bodenkunde und Düngerlehre. Für Landwirthe bearbeitet von Dr. E. E. Schmid. Mit 83 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 2½ Thlr. Bd. III. Die Physiologie der Pflanzen und Thiere und Theorie der Pflanzencultur. Für Landwirthe bearbeitet von Dr. M. J. Schleiden. Mit 161 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 2½ Thlr.

Frerichs, Dr. Friedr. Theod., Die Bright'sche Nierenkrankheit und deren Behandlung. Eine Monographie. Mit einer Kupfertafel. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

Fresenius, Prof. Dr. C. R., Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, oder die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen. Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zweite Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 8 Ggr.

Fresenius, Prof. Dr. C. R., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, oder die Lehre von den Operationen, von den Reagentien und von dem Verhalten der bekannteren Körper zu Reagentien, sowie systematisches Verfahren zur Auffindung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen. Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten und einem Vorwort von Dr. Justus Liebig. Siebente sehr vermehrte und verbesserte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

Fresenius, Prof. Dr. C. R., Lehrbuch der Chemie für Landwirthe, Forstmänner und Cameralisten, zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbstunterrichte. Mit zahlreichen Abbildungen in Holzstich. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 16 Ggr.

Frey, Dr. Heinr., und Dr. Rud. Leuckart, Beiträge zur Kenntniss wirbelloser Thiere, mit besonderer Berücksichtigung der Fauna des norddeutschen Meeres. Mit 2 Kupfertafeln. gr. 4. Fein Velinpap. geh. Preis 4 Thr.

Frick, Prof. Dr. J., Physikalische Technik oder Anleitung zur Anstellung von physikalischen Versuchen und zur Herstellung von physikalischen Apparaten mit möglichst einfachen Mitteln. Mit 568 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Girardin und Du Breuil, Die Grundzüge der Landwirthschaft. Ein Lehrbuch für den Selbstunterricht und zum Gebrauch in landwirthschaftlichen Lehranstalten. Nach dem Cours élémentaire d'agriculture selbstständig bearbeitet von Dr. Wilhelm Hamm. Mit 1500 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. In zwei Bänden. In Doppellieferungen von 12 Bogen. Preis jeder Doppellieferung 1 Thlr. (Erschienen ist: Bd. I, oder Lieferung 1—8. und Bd. II Lieferung 1 u. 2).

Grisebachii, Dr. med. et Prof. A., Spicilegium florae rumelicae et bithynicae exhibens synopsin plantarum quas. aest. 1838 legit. 2 Bände. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 8 Thlr.

Grützner, August, Die Augustin'sche Silberextraction in ihrer Anwendung auf Hüttenproducte und Erze. Mit 4 Kupfertafeln in gross Folio. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Hagen, Dr. F. W., Psychologische Untersuchungen. Studien im Gebiete der physiologischen Psychologie. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

Hamm, Dr. Wilh., Die landwirthschaftlichen Geräthe und Maschinen Englands. Mit besonderer Berücksichtigung der landwirthschaftlichen Mechanik und einer Uebersicht der Verhältnisse der englischen Agricultur. Mit 604 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 4 Thlr. 8 Ggr.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, in Verbindung mit mehren Gelehrten herausgegeben von Dr. J. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler. Redigirt von Dr. Hermann Kolbe. Mit Kupfern und in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erster Subscriptionspreis à Lieferung 16 Ggr. (Erschienen sind: erste bis neunundzwanzigste Lieferung oder Bd. I — IV. und Bd. V. Liefrg. 3.)

Supplement zu dem Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, herausgegeben von Dr. J. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler, unter der Redaction von Dr. Herm. Kolbe. Erste bis vierte Lieferung. Subscriptionspreis à 16 Ggr.

Handwörterbuch der Physiologie, mit Rücksicht auf physiologische Pathologie, in Verbindung mit mehren Gelehrten herausgegeben von Dr. R. Wagner. Mit Kupfern und in den Text eingedruckten Holzschnitten. Vier Bände, jeder zu 50 — 60 Bogen grösstes 8., in Lieferungen von 8 — 12 Bogen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erschienen sind: Lieferung 1 — 27 oder der erste bis dritte Band complet, letzterer in zwei Abtheilungen, und Band IV. Lieferung 1—5. Preis jeder Lieferung 1 Thlr.

Harless, Prof. Dr. Emil, Populäre Vorlesungen aus dem Gebiete der Physiologie und Psychologie. Mit 103 in den Text eingedruckten Holzschnitten. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

Henle, Prof. Dr. J., Handbuch der rationellen Pathologie. Erster Band: Einleitung und allgemeiner Theil. Zweite Auflage. Zweiter Band: Specieller Theil (in zwei Abtheilungen). gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 9 Thlr. 12 Ggr.

Hoffmeister, W., Die bis jetzt bekannten Arten aus der Familie der Regenwürmer. Als Grundlage zu einer Monographie dieser Familie. Mit Zeichnungen nach dem Leben von A. Hoffmeister. gr. 4. Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Hutchinson, John, Von der Capacität der Lungen und von den Athmungs-Functionen, mit Hinblick auf die Begründung einer genauen und leichten Methode, Krankheiten der Lungen durch das Spirometer zu entdecken. Aus dem Englischen übersetzt und mit Anmerkungen versehen von Dr. Samosch. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 20 Ggr.

Jones, M. H. B., Ueber Gries, Gicht und Stein. Zunächst eine Anwendung von Liebig's Thier-Chemie auf die Verhütung und Behandlung dieser Krankheiten. Deutsch bearbeitet und mit Noten von Dr. Herm. Hoffmann. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 20 Ggr.

Kellner, C., Das orthoskopische Ocular, eine neu erfundene achromatische Linsencombination, welche dem astronomischen Fernrohr, mit Einschluss des dialytischen Rohrs, und dem Mikroskop bei einem sehr grossen Gesichtsfeld ein vollkommen ungekrümmtes, perspectivisch richtiges, seiner ganzen Ausdehnung nach scharfes Bild ertheilt, sowie auch den blauen Rand des Gesichtsraumes aufhebt; zugleich als Anleitung zur Kenntniss aller Umstände, welche zu einer massgebenden Beurtheilung und richtigen Behandlungsart der optischen Instrumente, insbesondere des Fern-

rohrs, durchaus nöthig sind. Nebst einem Anhang: Zur Kenntniss und genauen Prüfung der Libellen oder Niveaus, von M. Hensoldt. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

Knapp, Prof. Dr. F., Lehrbuch der chemischen Technologie, zum Unterricht und Selbststudium bearbeitet. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. In zwei Bänden. 1r Band. gr. 8. geh. 3 Thlr. 2r Band, 1—8 Lieferung. Preis jeder Lieferung 10 Ggr.

———. Die Nahrungsmittel in ihren chemischen und technischen Beziehungen. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

Kopp, Dr. Hermann, Geschichte der Chemie. In vier Bänden. gr. 8. Preis: 1. Bd. 2 Thlr. 12 Ggr., 2. Bd. 2 Thlr. 12 Ggr., 3. Bd. 2 Thlr., 4. Bd. 2 Thlr. 12 Ggr.

Kopp, Dr. H., Einleitung in die Krystallographie und in die krystallographische Kenntniss der wichtigeren Substanzen. Mit einem Atlas von 21 Kupfertafeln und 7 lithographirten Tafeln, Netze zu Krystallmodellen enthaltend. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 3 Thlr. 16 Ggr.

Preis für den Atlas von 21 Kupfertafeln und 7 lithographirten Tafeln mit Netzen aparte, quer 4. geh. 1 Thlr 20 Ggr.

» für die 7 Tafeln, Netze zu Krystallmodellen aparte, quer 4. geh. 8 Ggr.

———, Bemerkungen zur Volumtheorie. Mit specieller Beziehung auf Hrn. Prof. Schröder's Schrift: Die Molecularvolume der chemischen Verbindungen. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 20 Ggr.

Kurrer, Dr. Wilhelm Heinrich v., Das Bleichen der Leinwand und der leinenen Stoffe in den europäischen Ländern, von dem Standpunkte der Wissenschaft und der praktischen Erfahrungen beleuchtet, in steter Hinweisung auf eigene Beobachtungen, Erfahrungen und Verfahrungsarten, und die verschiedenen Appreturen, mit einem Anhang über den gegenwärtigen Standpunkt und die neuesten Verfahrungsarten in der Kunst, baumwollene Stoffe jeder Gattung auf die schnellste, sicherste und unschädlichste Art, sowohl für den Druck als für den weissen Bedarf vollkommen weiss zu bleichen und zu appretiren. Mit 5 Kupfertafeln. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Leuckart, Dr. Rud., Ueber die Morphologie und die Verwandtschaftsverhältnisse der wirbellosen Thiere. Ein Beitrag zur Charakteristik und Classification der thierischen Formen. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 8 Ggr.

Liebig, Justus, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. Sechste Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

———, Die Thier-Chemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erste Abtheilung. Preis 1 Thlr. 8 Ggr.

———, Untersuchungen über einige Ursachen der Säftebewegung im thierischen Organismus. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

———, Anleitung zur Analyse organischer Körper. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zweite Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Löhr, Math. Jos., Enumeratio der Flora von Deutschland und der angränzenden Länder im ganzen Umfange von Reichenbach's Flora germanica excursoria, vom Mittelländischen Meere bis zur Nord- und Ost-See. Geordnet nach dem natürlichen Systeme von De Candolle und der

Reihenfolge von Koch's Synopsis; mit allen Synonymen, Varietäten und Fundorten, unter besonderer Berücksichtigung der Gegenden am Rheine S. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Löwig, Prof. Dr. Carl, Chemie der organischen Verbindungen. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. 2 Bände. gr. 8. geh. Preis 11 Thlr. 8 Ggr.

———, Grundriss der organischen Chemie. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 8 Ggr.

Mohl, Hugo von, Grundzüge der Anatomie und Physiologie der vegetabilischen Zelle. Aus Rud. Wagner's Handwörterbuche der Physiologie besonders abgedruckt. Mit einer Kupfertafel und 52 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

Mohr, Dr. F., Commentar zur Preuss. Pharmacopoe, nebst Uebersetzung des Textes. Nach der sechsten Auflage der Pharmacopoea Borussica bearbeitet. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. In 2 Bänden, jeder Band in 2 Lieferungen. Erschienen ist Lfrg. 1. Preis 1⅓ Thlr.

Mohr, Lehrbuch der pharmaceutischen Technik. Nach eigenen Erfahrungen bearbeitet. Für Apotheker, Chemiker, chemische Fabrikanten, Aerzte und Medicinalbeamte. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 441, darunter 169 neuen, in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 2 Thlr 12 Ggr.

Mulder, Prof. G. J., Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie. Mit eigenen Zusätzen des Verfassers für diese deutsche Ausgabe seines Werkes. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Complet in zwei Abtheilungen. Mit 8 colorirten und 10 schwarzen Kupfertafeln. Preis 6 Thlr.

Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik und Meteorologie. Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit circa 1500 in den Text eingedruckten Holzschnitten und 3 farbigen Kupfertafeln. Zwei Bände, jeder von 45 bis 50 Bogen gr. 8. In Doppellieferungen von 12 oder mehr Bogen, Preis jeder Doppellieferung 1 Thlr. Erschienen ist: Bd. I, Lfrg. 1 — 4 und Bd. II, Lfrg. 1 — 4.

Müller, Prof. Dr. J., Grundriss der Experimental-Physik. Für Lyceen, Gymnasien, Gewerbe- und Realschulen, sowie zum Selbstunterrichte. Mit 532 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

Müller, Prof. Dr. J., Supplemente zur ersten Auflage von Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik und Meteorologie. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

———, Desgleichen zur zweiten Auflage etc. etc. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

———, Grundzüge der Krystallographie. Mit 123 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

———, Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik. In ihrem Zusammenhange dargestellt. In zwei Bänden. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Erster Band complet. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 5 Thlr.

Müller, Dr. Johannes, und Dr. Fr. Herm. Troschel, System der Asteriden. Mit 12 Kupfertafeln. gr. 4. Velinpap. geh. Preis 9 Thlr.

Orfila, M., Lehrbuch der Toxicologie. Nach der fünften, umgearbeiteten, verbesserten und vielfach vermehrten Auflage aus dem Französischen mit selbstständigen Zusätzen bearbeitet von Dr. G. Krupp. In zwei Theilen. gr 8. Velinpap. geh. In 6 Lieferungen. (Erschienen ist: Lieferung 1 und 2.) Preis jeder Lieferung 16 Ggr.

Oersted, H. C., Der mechanische Theil der Naturlehre. Mit 248 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Otto-Graham's ausführliches Lehrbuch der Chemie. Dritte umgearbeitete Auflage. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. In Doppellieferungen von 12 oder mehr Bogen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis jeder Doppellieferung 1 Thlr. Erschienen ist: Zweiten Bandes erste Abtheil. (oder II. Bd. 1–8 Lieferg.).

Otto, Prof. Dr. F. J., Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe. Zum Gebrauche bei Vorlesungen über landwirthschaftliche Gewerbe und zum Selbstunterricht für Landwirthe, Cameralisten und Techniker. Vierte durch Zusätze vermehrte Auflage, bearbeitet unter Mitwirkung von Prof. C. Siemens. In zwei Abtheilungen. Erste Abtheilung mit 4 Stahlstichtafeln in quer Folio und 221 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis des completen Werkes 5 Thlr.

Otto, Prof. Dr. F. J., Lehrbuch der Essigfabrikation, enthaltend die Anleitung zur rationellen Bereitung aller Arten von Essig, sowohl nach der älteren langsamen Methode, als auch nach der neueren schnellen Methode, zur Darstellung der Kräuteressige; zur Prüfung des Essigs auf seinen Säuregehalt; zur Anlage von Essigfabriken etc. Für Essigfabrikanten, Weinhändler, Kaufleute, Landwirthe, Cameralisten und Techniker. Mit einer Kupfertafel. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 8 Ggr.

Plagge, Dr. M. W., Handbuch der Pharmakodynamik für Aerzte, Wundärzte und Studirende. Nach den neuesten Erfahrungen des In- und Auslandes, wie auch nach eigener dreissigjähriger Erfahrung am Krankenbette kritisch bearbeitet. gr. 8. geh. Velinpap. Preis 2 Thlr.

———, Arzneiverordnungslehre, kritische, ärztliche und wundärztliche. Nach dem heutigen Standpunkte der Chemie und Medicin und mit besonderer Rücksicht auf Einfachheit und Wohlfeilheit der Verordnungen bearbeitet. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

Pressler, Max. R., Der Messknecht, ein ungemein einfaches, geführliches, billiges und mannigfaltig anwendbares Mess- und Berechnungsinstrumentchen für das Bedürfniss der Forstbeamten, Waldbesitzer, Landwirthe, Holzhändler, Baugewerken u. dgl. Zugleich mit Erläuterungen über den Gangloff'schen Holzberechnungsstock. Mit 49 in den Text eingedruckten Holzschnitten und einer besonderen auf Pappe und Kattun aufgezogenen Tafel in Futteral, das zum praktischen Gebrauche vollständig vorgerichtete Instrument darbietend. 8. Fein Velipap. In engl. Leinen elegant gebunden. Preis 1 Thlr.

Rees, G. Owen, über Nierenkrankheiten mit eiweisshaltigem Urin (Morbus Brightii). Aus dem Englischen von Dr. med. Rosztok. gr. 8. Velinpap. Geh. Preis 12 Ggr.

Rathke, D. H., Ueber die Entwickelung der Schildkröten. Untersuchungen. Mit 10 Steindrucktafeln. 4. Fein Velinpap. geh. Preis 8 Thlr.

Regnault, Victor, Kurzes Lehrbuch der Chemie. Bearbeitet von Dr. Adolph Strecker. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zwei Bände. Erschienen ist: Bd. I. die anorganische Chemie enthaltend. 2. Auflage. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Rose, Prof. Heinrich, Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. 2 Bände. Erster Band: die Lehre von den qualitativen chemisch-analytischen Untersuchungen. Preis 4 Thlr. Zweiter Band: die Lehre von den quantitativen chemisch-analytischen Untersuchungen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 4 Thlr. 16 Ggr.

Ruete, Prof. Dr. C. G. T., Lehrbuch der Ophthalmologie für Aerzte und Studirende. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zweite Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erste Lieferung.

———, Klinische Beiträge zur Pathologie und Physiolgie der Augen und Ohren. Nach der numerischen Methode bearbeitet. Erstes Jahresheft. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Ryan, Dr. John, Die Zubereitung von Flachs, Flachsbaumwolle und Flachswolle, nach dem Claussen'schen Verfahren; nebst einer Beschreibung der dabei angewendeten chemischen und mechanischen Hülfsmittel, und Claussen's Bleichmethode für vegetabilische Fasern, Garne und gewebte Stoffe. Deutsch herausgegeben von Theod. Kell. Mit Holzschnitten. geh. (Siehe auch Claussen.) Preis 16 Ggr.

Scheerer, Prof. Dr. Th., Lehrbuch der Metallurgie, mit besonderer Hinsicht auf chemische und physikalische Principien. In zwei Bänden. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. 1. Band (1.—7. Lieferung) und 2. Band (1. u. 2. Lieferung). gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 4 Thlr. 12 Ggr.

———, Löthrohrbuch. Eine Anleitung zum Gebrauch des Löthrohrs, nebst Beschreibung der vorzüglichsten Löthrohrgebläse. Für Chemiker, Mineralogen, Metallurgen, Metallarbeiter und andere Techniker, sowie zum Unterrichte auf Berg-, Forst- und landwirthschaftlichen Akademieen, polytechnischen Lehranstalten, Gewerbeschulen u. s. w. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

———, Dasselbe Werk elegant gebunden. Preis 16 Ggr.

Schleiden, Dr. M. J., Die Physiologie der Pflanzen und Thiere und Theorie der Pflanzencultur. Für Landwirthe bearbeitet. Mit 161 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

Schmidt, Dr. E. E., Physik, anorganische Chemie und Mineralogie. Für Landwirthe bearbeitet. Mit 258 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

———, Organische Chemie, Meteorologie, Geognosie, Bodenkunde und Düngerlehre. Für Landwirthe bearbeitet. Mit 83 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

Schmidt, Dr. Carl, Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Thiere. Eine physiologisch-chemische Untersuchung. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

Schödler, Dr. Fr., Das Buch der Natur, die Lehren der Physik, Astronomie, Chemie, Mineralogie, Geologie, Physiologie, Botanik und Zoologie umfassend. Allen Freunden der Naturwissenschaft, insbesondere den Gymnasien, Real- und höheren Bürgerschulen gewidmet. Sechste verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 378 in den Text eingedruckten Holzschnitten, Sternkarten und einer illuminirten geognostischen Tafel. Ein starker Band in gross Median, auf feinem satinirten Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 12 Ggr.

Schwarz, H., Dr. ph., Ueber die Maassanalysen, besonders in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des technischen Werthes der chemischen Handelsprodukte, wie Potasche, Soda, Braunstein, Säuren, Eisen, Kupfer, Blei, Silber u. s. w. Zweite durch Nachträge vermehrte Auflage. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Spiess, Dr. G. A., Physiologie des Nervensystems, vom ärztlichen Standpunkte dargestellt. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 16 Ggr.

Valentin, Prof. Dr. G., Lehrbuch der Physiologie des Menschen. Für Aerzte und Studirende. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Zwei Bände. Mit drei Kupfertafeln und 630 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis compl. 11 Thlr. 16 Ggr.

Valentin, Prof. Dr. G., Grundriss der Physiologie des Menschen. Für das erste Studium und zur Selbstbelehrung. Mit 4 Tafeln in Stahlstich, einer Tafel in farbigem Druck und 544 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Dritte gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 4 Thlr.

———, Nachträge zur zweiten Auflage vom Lehrbuche der Physiologie des Menschen. Die wichtigsten, während des Druckes und bis Ende 1850 veröffentlichten Thatsachen enthaltend. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Valleix, F. L. J., Abhandlung über die Neuralgien. Nach der französischen Originalausgabe für deutsche Aerzte übersetzt und mit einigen Zusätzen begleitet von K. G. Gruner. gr. 8. Velinpap. Geh. Preis 2 Thlr. 16 Ggr.

Vogelgesang, Moritz, Lehrbuch der Eisenemaillirkunst. Mit 2 Kupfertafeln in gross Folio. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

Vogt, Carl, Lehrbuch der Geologie und Petrefactenkunde. Zum Gebrauch bei Vorlesungen und zum Selbstunterricht. Theilweise nach Elie de Beaumont's Vorlesungen an der Ecole des mines. gr. 8. Fein Velinpap. geh. In 2 Theilen. Mit zahlreichen Holzschnitten und 14 Kupfertafeln. (Die zweite Auflage erscheint binnen 6 Wochen.) Preis 5 Thlr.

———, Natürliche Geschichte der Schöpfung des Weltalls, der Erde und der auf ihr befindlichen Organismen, begründet auf die durch die Wissenschaft errungenen Thatsachen. Aus dem Englischen nach der sechsten Auflage. Mit 134 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

Weber, R., Atomgewichtstabellen zur Berechnung der bei analytisch chemischen Untersuchungen erhaltenen Resultate. Zugleich als Nachtrag zum Handbuche der analytischen Chemie von Heinrich Rose. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Weber, Ernst Heinrich, Die Lehre vom Tastsinne und Gemeingefühle auf Versuche gegründet. Für Aerzte und Philosophen besonders abgedruckt aus Rud. Wagner's Handwörterbuche der Physiologie. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

Wiegmann, Dr. A. F., Ueber die Bastarderzeugung im Pflanzenreiche. Eine gekrönte Preisschrift. Mit illuminirten Kupfern. 4. Velinpap. geh. Preis 20 Ggr.

Wiegmann sen., Prof. Dr. A. F., Die Krankheiten und krankhaften Missbildungen der Gewächse, mit Angabe der Ursachen und der Heilung und Verhütung derselben. Ein Handbuch für Landwirthe, Gärtner, Gartenliebhaber und Forstmänner. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 18 Ggr.

———, Ueber die Entstehung, Bildung und das Wesen des Torfes. Eine von der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Berlin des Preises für 1833 würdig erkannte Preisschrift. Nebst einem Anhange über die Entstehung, Bildung und das Wesen der Raseneisensteine und des erdigen Eisenblau. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

Wiegmann sen., Prof. Dr. A. F., und C. Polstorff, Ueber die anorganischen Bestandtheile der Pflanzen, oder Beantwortung der Frage: Sind die anorganischen Elemente, welche sich in der Asche der Pflanzen finden, so wesentliche Bestandtheile des vegetabilischen Organismus, dass dieser sie zu seiner völligen Ausbildung bedarf, und werden sie den Gewächsen von Aussen dargeboten? Eine in Göttingen im Jahre 1842 gekrönte Preisschrift, nebst einem Anhange über die fragliche Assimilation des Humusextractes. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 8 Ggr.

Wigand, Dr. Albert, Intercellularsubstanz und Cuticula. Eine Untersuchung über das Wachsthum und die Metamorphose der vegetabilischen Zellenmembran. Mit zwei Tafeln Abbildungen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 12 Ggr.